ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ing. en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du gaz
H. **BECQUEREL**, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ingénieur directeur de la maison Christophle
M. **BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organique au Muséum; **BOURGOIN**, profes. à l'École de pharmacie
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; Ad. **CARNOT**, directeur des études de l'École des Mines;
CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié; **CLÈVE**, prof. à l'Université d'Upsal; Ch. **CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytechnique
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE** (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ing. en chef des manuf. de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut; **DECAUX**, direct. des teintures des manuf. de l'État
DEHÉRAIN, professeur au Muséum; **DITTE**, professeur à la Faculté des sciences de Caen
DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges; **DUCLAUX**, professeur à l'Institut agronomique
DUQUESNAY, ingénieur des manufactures de l'État; **EUVERTE**, directeur des forges de Terre-Noire
De **FORCRAND**, docteur ès-sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, dir. du laboratoire municipal; L. **GRUNER**, inspecteur général des mines
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; **JOANNIS**, doct. ès-sciences; **JOLY**, maître de conf. à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; **JUNGFLEISCH**, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des Mines; **MALLARD**, prof. à l'École des mines
MARGOTTET, prof. à la fac. des sc. de Dijon; **MARGUERITTE**, président du conseil d'administ. de la Cie paris. du gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, professeur à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, directeur du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal du labor. municipal; **PARMENTIER**, profes. à la faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, professeur à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy; **SCHLŒSING**, prof. au Conserv. des arts et métiers
SOREL, anc. ing. des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répét. à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, prof. de chimie; **VIEILLE**, ingén. des poudres et salpêtres; **VILLIERS**, agrégé à l'École de pharmacie
VINCENT, professeur à l'École centrale; **VIOLLE**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon
et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME VII

ou TOME III de la CHIMIE ORGANIQUE

Par M. EDME BOURGOIN
Professeur à l'École de pharmacie

Aldéhydes (1er fascicule)

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1884

ALDÉHYDES

PAR

M. Edme BOURGOIN

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

HISTORIQUE. — DÉFINITION. — DIVISION DU SUJET

En oxydant l'alcool ordinaire au moyen d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, Dœbereiner obtint, vers 1821, deux produits distincts : le premier, qu'il nomma *éther oxygéné pesant*, n'était autre chose que de l'huile de vin, contenant un peu d'acide sulfurique ; le second, *éther oxygéné léger*, n'était pas mieux défini, car, d'après Liebig, il renferme à la fois de l'éther, de l'alcool, de l'acide acétique et une *substance volatile particulière*, qui possède la propriété de se résinifier sous l'influence des alcalis. Cette substance volatile n'est autre chose que l'*aldéhyde éthylique*[1]. En oxydant l'alcool par la mousse de platine, Dœbereiner obtint un troisième liquide, qu'il nomma également *éther oxygéné*, et auquel Liebig a donné le nom d'*acétal*, le distinguant par là très nettement de l'aldéhyde :

« Le produit de la distillation d'un mélange de peroxyde de manganèse, d'acide sulfurique et d'alcool, tel qu'on l'obtient par le procédé de Dœbereiner, a une odeur différente de celle de l'acétal : seul, ou mêlé avec l'ammoniaque caustique, il réduit le nitrate d'argent ; si on le chauffe avec la potasse, la résine brune ou jaune se produit aussitôt.

« Au contraire, l'acétal pur en nature, ou bien en dissolution dans l'alcool, ne réduit pas les sels d'argent ; si on le mêle avec une dissolution alcoolique de potasse, et qu'on chauffe le mélange à l'abri de l'air, il ne subit aucune altération[2]. »

Dœbereiner n'ayant pas poursuivi l'étude des dérivés nouveaux qu'il avait entrevus, cette étude a été complétée par Liebig, qui a établi les relations de l'aldéhyde avec l'alcool, celui-ci engendrant celui-là, dit-il, par perte de quatre volumes d'hydrogène. Il acheva de démontrer que l'aldéhyde et l'acétal étaient deux corps

1. *Al*, pour *alcool ; de*, indiquant absence, et *hyde* pour *hydrogène*.
2. Annalen der Pharm., t. V, cah. I, p. 25 ; 1883.

distincts, tant par leur composition que par leurs propriétés. C'est ainsi qu'il s'assura que la propriété de fournir des cristaux avec le gaz ammoniac, que Dœbereiner avait reconnue à l'éther oxygéné léger, n'appartenait pas à l'acétal, mais uniquement à la substance la plus volatile, c'est-à-dire à l'aldéhyde, ce qui lui permit d'obtenir ce dernier corps à l'état de pureté, en prenant pour point de départ l'aldéhyde ammoniac [1].

Enfin, Liebig lui-même rapproche très judicieusement l'aldéhyde, par ses fonctions et ses caractères généraux, de l'essence d'amandes amères, corps qu'il avait étudié l'année précédente, en collaboration avec Wœhler. Dès lors, la route était toute tracée : on isola ensuite, soit en partant directement des alcools, soit en prenant une voie détournée, une série de corps présentant des réactions communes, et, à côté de chaque alcool, vint se ranger un aldéhyde correspondant. On reconnut qu'un grand nombre d'essences oxygénées possédaient la fonction aldéhydique : l'essence de cannelle ou *aldéhyde cinnamique* (Dumas et Péligot), l'essence d'ulmaire ou *aldéhyde salicylique* (Piria), l'essence de cumin ou aldéhyde cuminique (Cahours et Gerhardt), l'aldéhyde anisique (Cahours), etc.

Le mot *aldéhyde*, appliqué d'abord à un seul corps, est donc rapidement devenu un nom générique, représentant une fonction spéciale et bien définie de la chimie organique.

La découverte des alcools polyatomiques conduisit naturellement à celle des aldéhydes polyatomiques, comme le glyoxal, les aldéhydes succinique, phtalique et téréphtalique, et aussi à celle des aldéhydes à fonctions mixtes, comme l'aldéhyde glycollique, qui est à la fois un aldéhyde et un alcool monoatomique.

Comme il arrive souvent dans l'histoire des sciences, le mot *aldéhyde* a pris une signification encore plus générale : on fut conduit à l'appliquer à des corps dérivant des alcools secondaires, des alcools incomplets, et même des phénols diatomiques, c'est-à-dire aux *acétones*, aux *carbonyles* et aux *quinons*.

En enlevant, par exemple, de l'hydrogène aux alcools secondaires, on obtient des *aldéhydes secondaires*, dont le type est l'*acétone*, composé connu des anciens chimistes sous le nom d'esprit pyro-acétique, et identifié par M. Friedel avec l'*aldéhyde isopropylique*.

Le camphre du Japon, importé en Europe dès le sixième siècle comme un médicament précieux, a été rangé dans les aldéhydes par M. Berthelot. Ce savant en a fait depuis le type d'une classe nouvelle, celle des *carbonyles*, corps dérivés d'alcools et de carbures incomplets.

Enfin, les phénols, qui ne sont probablement que des alcools tertiaires, engendrent les *quinons* par perte d'hydrogène, ces quinons devenant des aldéhydes, si l'on admet la définition suivante :

Les aldéhydes sont des composés ternaires, neutres, qui dérivent des alcools et des phénols par élimination d'hydrogène, et qui régénèrent ceux-ci par fixation d'hydrogène.

Cette double propriété constitue la définition la plus générale de la fonction aldéhydique.

Il en résulte que les aldéhydes sont des corps incomplets susceptibles de repro-

1. Même Recueil, t. XIV, cah. II, 4, 155.

duire leurs générateurs par fixation d'hydrogène et capables de s'unir, pour se saturer, à une foule de composés divers. C'est là une propriété générale qui découle de leur mode même de formation et qui est tout à fait indépendante des formules rationnelles que l'on peut imaginer pour les représenter.

Afin de mettre en évidence ce caractère incomplet, M. Berthelot a proposé pour l'aldéhyde ordinaire, pris pour type, la formule suivante :

$$C^4H^4O^2(-) \text{ ou } C^4H^4[O^2(=)].$$

Dans la théorie atomique, la formule de l'alcool étant

$$C^2H^5OH = CH^3 - CH^2OH,$$

la formule de l'aldéhyde est

$$CH^3 - COH,$$

le groupe

$$COH = \overset{|}{\underset{\overset{|}{H}}{C}} = O,$$

caractérise la fonction aldéhydique.

Ces formules atomiques, appelées improprement *formules de constitution*, représentent un langage symbolique auquel il convient de n'attacher qu'une importance tout à fait secondaire. La constitution des corps nous est inconnue et il en est de même des relations qui peuvent exister entre les atomes, si atomes il y a, pour constituer les molécules.

En résumé, avec M. Berthelot, nous diviserons les aldéhydes, définis comme des alcools déshydrogénés, en cinq sections correspondant à celle des alcools générateurs :

1° Les *aldéhydes proprement dits*, dérivés des alcools primaires ou alcools proprement dits;

2° Les *aldéhydes secondaires* ou *acétones*, dérivés des alcools secondaires;

3° Les *carbonyles*, dérivés des alcools incomplets;

4° Les *quinons*, dérivés des phénols;

5° Les *aldéhydes à fonctions mixtes*, dérivés des alcools polyatomiques.

PREMIÈRE PARTIE

ALDÉHYDES PROPREMENT DITS

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

PROPRIÉTÉS. — PRÉPARATION. — CLASSIFICATION

I

PROPRIÉTÉS.

Les aldéhydes proprement dits ont pour type l'aldéhyde ordinaire dans la série grasse et l'aldéhyde benzoïque ou essence d'amandes amères dans la série aromatique. Les premiers sont généralement des liquides à odeur forte, spéciale; ils sont d'autant moins solubles dans l'eau et d'autant moins volatils que leur poids moléculaire est plus élevé; leur saveur est à la fois douceâtre et piquante. Les seconds sont le plus souvent des liquides huileux, à odeur plus ou moins agréable et aromatique, à saveur âcre et brûlante; en général, ils sont peu solubles dans l'eau, très solubles dans les carbures d'hydrogène, volatils sans décomposition, au moins dans le vide.

ACTION DE L'HYDROGÈNE.

Les aldéhydes de la série grasse jouissent de la propriété de fixer l'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium, de manière à reproduire les alcools générateurs.

Chose curieuse, le gaz qui se dégage au contact d'un métal et d'un acide ne semble pas susceptible de donner lieu à des phénomènes d'addition; c'est ainsi que le chloral, traité par le zinc et l'acide sulfurique étendu, régénère simplement l'aldéhyde, mais sans qu'il y ait production d'alcool.

L'action hydrogénante, déterminée par l'amalgame de sodium et l'eau, entraîne ordinairement la production d'une petite quantité d'alcools polyatomiques, sans doute par suite de la formation d'un polymère. C'est ainsi que, d'après Kékulé, l'aldéhyde ordinaire peut engendrer une petite quantité de butylglycol :

$$2C^4H^4O^2 + H^2 = C^8H^{10}O^4.$$

L'hydrogène naissant, provenant du zinc et de l'acide chlorhydrique ou du fer et de l'acide acétique, réagit sur les aldéhydes aromatiques dans des conditions spéciales qui ont été signalées par Zinin : on ajoute le métal en poudre dans une solution alcoolique d'aldéhyde, additionnée d'alcool saturé d'acide chlorhydrique ou d'un égal volume d'acide acétique cristallisable. Dans ces conditions, l'aldéhyde benzoïque, par exemple, double sa molécule, fixe deux équivalents d'hydrogène et fournit l'*hydrobenzoïne* :

$$2C^{14}H^6O^2 + H^2 = C^{28}H^{14}O^4.$$

Cette condensation moléculaire, avec fixation simultanée d'hydrogène, se manifeste avec la plupart des aldéhydes à fonctions mixtes, et ces réactions peuvent même s'effectuer, comme pour les aldéhydes de la série grasse, au contact de l'eau et de l'amalgame de sodium : l'*aldéhyde pipéronylique* engendre, dans ces conditions, l'hydropipéroïne, $C^{32}H^{14}O^{12}$; l'*aldéhyde anisique*, l'hydranisoïne, $C^{32}H^{16}O^6$; la *vanilline* ou *aldéhyde méthylprotocatéchique*, l'hydrovanilline, $C^{32}H^{18}O^{12}$.

Toutefois, ainsi que M. Friedel l'a démontré, par l'action ménagée de l'amalgame de sodium, on peut rentrer dans le cas général, c'est-à-dire obtenir les alcools des aldéhydes aromatiques. D'après Lorin, l'hydrogène naissant, fourni par le zinc en poudre et l'ammoniaque, agissant sous pression vers 30 à 40°, fournit non seulement l'alcool correspondant à l'aldéhyde, mais encore des ammoniaques composées.

Enfin, d'après Lieben et Zeizel[1], les aldéhydes, dérivant d'alcools incomplets, peuvent reproduire ces derniers et même l'alcool saturé. Si l'on dissout, par exemple, 1 p. d'aldéhyde crotonique dans 7 p. d'acide acétique cristallisable, additionné de son volume d'eau, puis que l'on ajoute à la liqueur 5 p. de fil de clavecin, on recueille à la distillation, au bout d'une semaine de contact, de l'aldéhyde butylique normal, de l'alcool crotonylique et de l'alcool butyrique normal.

ACTION DES HALOÏDES.

En réagissant sur les aldéhydes, le chlore est susceptible d'engendrer par substitution deux séries de dérivés isomériques :

1. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XIV, p. 514.

1° Les uns se dédoublent par l'eau en acide chlorhydrique et en acide organique, chloré ou non : ce sont les *chlorures acides :*

$$C^4H^4O^4 + HCl - H^2O^2 = C^4H^3ClO^2 = C^4H^2O^2(HCl).$$

2° Les autres, constituant la deuxième série, ne sont pas décomposés par l'eau, mais les agents oxydants les transforment en acides chlorés correspondants : ce sont les véritables *aldéhydes chlorés*, dont les termes les plus importants sont les *chlorals* et les *chloralides ;*

$$C^4HCl^3O^2 + O^2 = C^4HCl^3O^4.$$

Les chimistes qui considèrent les aldéhydes comme des hydrures de radicaux acides expliquent l'isomérie en admettant que le chlore peut se substituer soit à l'hydrogène typique, soit à l'hydrogène du radical : dans le premier cas, on obtient un chlorure acide sur lequel le chlore peut ensuite porter son action pour former des dérivés chlorés de chlorure :

$$C^4H^3O^2.H + Cl^2 = C^4H^3O^2.Cl \quad + HCl,$$
$$C^4H^3O^2.Cl + Cl^2 = C^4H^2ClO^2.Cl + HCl, \text{ etc.}$$

Toutefois, l'action du chlore n'est pas toujours aussi simple, en raison de la propriété que possèdent les aldéhydes d'entrer en réaction pour compléter leurs molécules. C'est ainsi qu'ils peuvent se combiner directement aux chlorures acides pour donner naissance à des éthers composés (M. Simpson).

Avec l'aldéhyde ordinaire et le chlore, il se forme d'abord un chlorure acide qui se combine ensuite avec une autre portion d'aldéhyde libre (Wurtz). Parfois, le produit de la réaction est un acide, l'acide chlorhydrique formé devenant libre : le chlorure de butyryle et l'aldéhyde benzoïque, par exemple, fournissent de l'acide phénylangélique (Fittig et Bieber).

Les aldéhydes chlorés se préparent le plus souvent par voie indirecte. Ceux qui appartiennent à la série aromatique peuvent fournir des isomères répondant aux positions *ortho*, *méta* et *para*.

Les aldéhydes chlorés sont des corps incomplets qui jouissent de toutes les propriétés fondamentales des aldéhydes. Ils se combinent aux alcools, aux chlorures acides, aux anhydrides, aux amides, etc.

En s'unissant directement aux acides-alcools, les chlorals engendrent des composés remarquables, qui ont été désignés sous le nom de *chloralides* (Wallach et Heymer). Les acides-phénols donnent lieu à des composés analogues.

Au lieu de faire réagir le chlore libre sur les aldéhydes, si l'on utilise l'action du perchlorure de phosphore, on obtient un résultat tout différent, l'oxygène étant simplement remplacé par du chlore :

$$C^4H^4O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^4H^4Cl^2.$$

Le chlorure qui prend ici naissance est isomérique avec le glycol dichlorhydrique et identique, suivant Beilstein, avec l'éther chlorhydrique chloré, $C^4H^3Cl(HCl)$.

Le brome et l'iode fournissent des produits de substitution qui sont encore imparfaitement connus.

Le *bromal* et le *bromalide* de l'aldéhyde éthylique ont été étudiés par Pinner et Klimenko. L'*iodal* a été obtenu récemment à l'état cristallisé par Lutz. Glinsky avait déjà décrit un aldéhyde iodé, obtenu dans la réaction de l'aldéhyde chloré par l'iodure de potassium; mais le corps décrit par ce savant est liquide et répond sans doute à de l'aldéhyde mono ou diiodé.

Enfin, Tawildaroff a observé que par l'action du perbromure de phosphore sur l'aldéhyde, ou par l'union directe de ce dernier avec le bromure d'acétyle, il y a formation d'une acétobromhydrine éthylidénique, analogue à la combinaison chlorée de M. Wurtz.

ACTION DE L'OXYGÈNE.

Les aldéhydes proprement dits ont pour l'oxygène une grande affinité. Beaucoup d'entre eux absorbent directement l'oxygène de l'air, s'acidifient et donnent lieu parfois à des réactions fort compliquées. C'est ainsi que l'aldéhyde ordinaire se change en acide acétique; que l'essence d'amandes amères se transforme lentement en acide benzoïque; que certains aldéhydes se colorent fortement à l'air; que le méthaldéhyde et le paraldéhyde deviennent phosphorescents lorsqu'on expose à l'air leur dissolution alcoolico-potassique, etc.

Les dialdéhydes et les aldéhydes complexes à fonctions mixtes sont en général plus stables et ne s'oxydent guère que sous l'influence des agents énergiques. Toutefois, en modérant l'action oxydante, on peut obtenir des composés intermédiaires, comme des acides aldéhydiques. Par exemple, l'aldéhyde succinique en solution aqueuse fournit avec l'oxyde d'argent un acide aldéhydique, intermédiaire entre l'aldéhyde et l'acide succiniques.

Avec l'acide azotique les résultats sont variés.

Tantôt on obtient des dérivés nitrés, par suite de la substitution du groupe (AzO^4) à un équivalent d'hydrogène, dérivés nitrés qui fournissent par réduction des bases particulières, différant des corps que l'on forme par l'action directe de l'ammoniaque et des amines sur l'aldéhyde.

D'autres fois, l'acide se combine purement et simplement avec l'aldéhyde pour former des composés cristallisés. Tel est le cas de l'aldéhyde cinnamique que l'on rencontre dans les essences de cannelle et de cassia (Dumas et Péligot) :

$$C^{18}H^8O^2 + AzO^6H = C^{18}H^8O^2(AzHO^6).$$

Ces composés se détruisent au contact de l'eau et l'aldéhyde est mis en liberté; on n'observe leur formation qu'avec les aldéhydes de la série aromatique.

Avec les aldéhydes de la série grasse, il se produit parfois des polymérisations, comme avec l'œnanthol, lorsqu'on opère à basse température; mais le plus souvent la réaction est énergique et l'on obtient, comme résultat final, des dérivés nitrés des acides gras.

L'action oxydante peut s'exercer sous l'influence des alcalis. Avec la potasse en fusion, il y a dégagement d'hydrogène et formation d'un sel potassique; avec une solution alcoolique, il y a régénération de l'alcool correspondant :

$$2C^{14}H^6O^2 + KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + C^{14}H^8O^2.$$

Avec les aldéhydes de la série grasse, une partie de l'aldéhyde se polymérise, se résinifie; soumises à l'action de la potasse fondante, ces matières résineuses engendrent des produits analogues à ceux qui dérivent des résines naturelles, traitées de la même manière : acides protocatéchique et paraoxybenzoïque, orcine, résorcine, phloroglucine, etc.

La chaux agit sur les aldéhydes de la série grasse à la manière de la potasse sur les aldéhydes aromatiques ; il se forme de l'alcool et le sel calcique correspondant. D'après Fittig, avec l'aldéhyde valérique, il se forme en outre des dérivés complexes appartenant à la série des éthers glycoliques de Wurtz.

La potasse fondante tend à dédoubler les molécules dialdéhydiques, car on obtient ordinairement l'acide de l'alcool correspondant à l'aldéhyde générateur.

ACTION DE L'EAU ET DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE.

En se dissolvant dans l'eau, l'aldéhyde ordinaire dégage une grande quantité de chaleur, d'après M. Berthelot. Ce dégagement s'opère en deux temps : au début les trois quarts de la chaleur totale apparaissent, tandis que le reste continue à se dégager pendant quelques minutes. Il est probable, d'après cela, qu'il se forme une combinaison particulière, sans doute un hydrate d'aldéhyde :

$$C^4H^4O^2 + H^2O^2 = C^4H^6O^4,$$

corps isomère avec le glycol et comparable à l'hydrate de chloral :

$$C^4HCl^3O^2 + H^2O^2.$$

Une solution de soude, mêlée à équivalents égaux avec une solution d'aldéhyde, donne lieu à un nouveau dégagement de chaleur, lequel s'effectue également en deux temps. Ce dégagement est tel, qu'il l'emporte de beaucoup sur la chaleur fournie par les alcools proprement dits dans leur réaction sur le même alcali, en présence de la même quantité d'eau. Il se forme donc vraisemblablement ici un hydrate alcalin comparable aux alcoolates et susceptible, comme ces derniers, d'être partiellement détruit par la dilution. En effet, la dissolution précédente, étendue de 5 fois son volume d'eau, absorbe de la chaleur.

D'après ce qui précède, dans leur réaction sur les alcalis, les aldéhydes participent à la fois des alcools et des acides ; mais ils donnent lieu à des phénomènes spéciaux, au double point de vue de leur combinaison avec de l'eau et la succession des dégagements de chaleur.

L'action de l'acide sulfhydrique, corps comparable à l'eau, fournit des résultats intéressants. Ce corps réagit directement sur la plupart des aldéhydes en donnant des dérivés dans lesquels l'oxygène est remplacé par le soufre, d'où résultent des *aldéhydes sulfurés*. Le plus ordinairement, ces dérivés restent combinés à l'acide sulfhydrique lui-même, composés comparables aux hydrates d'aldéhydes et d'une grande instabilité ; l'acide chlorhydrique chasse l'hydrogène sulfuré et met l'aldéhyde sulfuré en liberté.

Sous le nom de *sulfaldéhyde*, Pinner a décrit une combinaison d'aldéhyde et

d'aldéhyde sulfuré; Schiff a préparé un oxysulfure d'œnanthylidène, qui représente un produit de condensation de l'œnanthol.

Ces dérivés sulfurés s'obtiennent par des procédés différents.

Tantôt on fait réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur les hydramides, réaction qui a permis à Cahours de préparer avec l'anishydramide le *thioanisol*,

$$C^{16}H^{8}S^{2}O^{2},$$

corps dans lequel la moitié seulement de l'oxygène de l'aldéhyde anisique est remplacé par du soufre, ce qui conduit à penser que l'action de l'acide sulfhydrique sur les composés à fonctions aldéhydiques est général.

Parfois, on utilise directement un courant d'hydrogène sulfuré, que l'on fait passer dans une solution alcoolique d'aldéhyde ; le furfurol, $C^{10}H^{4}O^{4}$, fournit ainsi le *thiofurfurol*,

$$C^{10}H^{4}S^{2}O^{2},$$

corps évidemment analogue au thioanisol, le soufre se substituant à l'oxygène aldéhydique.

Les aldéhydes chlorés peuvent s'unir moléculairement à l'hydrogène sulfuré. Par exemple, le chloral anhydre absorbe rapidement ce gaz et fournit un composé solide ayant pour formule,

$$C^{4}HCl^{3}.H^{2}S^{2},$$

corps évidemment comparable à l'hydrate de chloral.

L'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque sur les aldéhydates d'ammoniaque de la série grasse engendre des dérivés à la fois azotés et sulfurés qui ont reçu le nom de *Thialdines*, celles-ci résultant de l'union de trois molécules d'aldéhyde avec une molécule d'ammoniaque et deux molécules d'acide sulfhydrique, en même temps qu'il s'élimine trois molécules d'eau :

$$3C^{4}H^{4}O^{2} + AzH^{3} + 2H^{2}S^{2} = 3H^{2}O^{2} + C^{12}H^{13}AzS^{4}.$$

De même, l'œnanthol fournit l'œnanthothialdine,

$$3C^{14}H^{14}O^{2} + AzH^{3} + 2H^{2}S^{2} = 3H^{2}O^{2} + C^{42}H^{43}AzS^{4}.$$

H. Schiff, qui a décrit avec soin ces composés, pense que l'on doit les considérer comme des monamines tertiaires dans lesquelles trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par trois radicaux différents. Quoi qu'il en soit, ces bases sont caractérisées par la présence simultanée de l'azote et du soufre dans leur molécule et par l'absence de l'oxygène.

Lorsque l'on fait réagir le sulfure de carbone sur les dérivés ammoniacaux des aldéhydes, en présence du sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient des composés qui ont reçu le nom de *carbothialdines*. On les prépare aussi en attaquant les aldéhydes par le thiosulfocarbonate d'ammonium.

En y remplaçant l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène sélénié, on peut réaliser la formation d'une série de composés analogues aux précédents, dans lesquels le soufre est remplacé par le sélénium.

ACTION DE L'AMMONIAQUE, DES AMINES ET DES AMIDES.

Les aldéhydes s'unissent facilement à l'ammoniaque pour engendrer des combinaisons cristallines, en général très solubles dans l'eau. On a d'abord comparé ces dérivés aux corps assez mal définis qui résultent de l'action des métaux alcalins sur les aldéhydes, un équivalent d'hydrogène étant remplacé par de l'ammonium. H. Schiff préfère rapporter à un glycol éthylidénique ces composés ammoniacaux, ces derniers étant les monamines de ces glycols, dont les aldéhydes représenteraient alors les anhydrides.

Ainsi, la combinaison de l'eau avec l'aldéhyde formant un glycol éthylidénique,

$$C^4H^4(H^2O^2)O^2,$$

l'aldéhyde-ammoniaque,

$$C^4H^4(AzH^3)O^2,$$

est une hydroéthylidène-amine ; de même, la combinaison du chloral avec l'ammoniaque est la trichlorhydroéthylidène-amine, etc.

Lorsque l'on prolonge l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde, et surtout lorsque l'on chauffe les aldéhydes supérieurs avec une solution alcaline ammoniacale, on obtient de véritables bases organiques. C'est ainsi que Schiff, par l'action prolongée de l'ammoniaque sur l'aldéhyde ordinaire, a préparé une amine tertiaire, la picoline, $C^{12}H^7Az$, corps qui apparaît dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques.

En chauffant vers 150° de l'aldéhyde valérique avec une solution alcoolique d'ammoniaque, Lubavine a observé la production de deux alcaloïdes volatils, la *valéridine*, $C^{20}H^{19}Az$, et la *valéritrine*, $C^{30}H^{27}Az$; ces dérivés prennent évidemment naissance par déshydratation :

$$2C^{10}H^{10}O^2 + AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{20}H^{19}Az.$$

D'autres composés analogues ont été découverts par Schiff et désignés sous le nom d'*oxaldines :* ce sont des bases oxygénées qui résultent de la combinaison, avec élimination d'eau, d'une molécule d'ammoniaque et de plusieurs molécules d'aldéhyde. C'est ainsi que l'aldéhyde butyrique fournit la *dibutyraldine :*

$$2C^8H^8O^2 + AzH^3 - H^2O^2 = C^{16}H^{17}AzO^2$$
$$2C^8H^6O^2 + 2AzH^3 = C^{16}H^{16}Az^2O^2 + H^2O^2.$$

En faisant réagir l'ammonique gazeuse sur l'aldéhyde crotonique en solution dans l'éther absolu, il se forme une base oxygénée, d'après l'équation suivante (Combes) :

$$2C^8H^6O^2 + 2AzH^3 = C^{16}H^{16}Az^2O^2 + H^2O^2.$$

La propriété la plus remarquable de ces bases oxygénées est celle qui a trait à leur déshydratation, propriété précieuse qui permet de réaliser la synthèse d'alcaloïdes appartenant à la série pyridique. Schiff, Baeyer et Ador, en prenant pour point de départ les dérivés ammoniacaux des aldéhydes acrylique, éthylique et

butylique, ont reproduit la pyridine, la collidine, la paracollidine, la paraconicine, la paradiconicine.

Dans des conditions analogues, les *œnanthoxaldines* engendrent des bases de la série quinoléique.

Ajoutons enfin que les produits de condensation des aldéhydes de la série grasse produisent également des bases sous l'influence de l'ammoniaque : par exemple, le dialdane fournit une base oxygénée, etc.

Dans la série aromatique, la réaction a lieu d'une manière un peu différente : trois molécules d'aldéhydes se combinent à deux molécules d'ammoniaque, et il y a élimination de trois molécules d'eau, d'où résultent des composés spéciaux qui ont reçu le nom générique d'*hydramides*. Ainsi, l'hydrobenzamide, découverte par Laurent, se forme d'après l'équation suivante :

$$3C^{14}H^6O^2 + 2AzH^3 - 3H^2O^2 = C^{42}H^{18}Az^2.$$

La formation des hydramides, qui est la règle dans la série aromatique, n'a lieu que difficilement dans la série grasse. Ce n'est qu'en se plaçant dans des conditions particulières d'expérimentation que Schiff a préparé l'*hydracétamide* :

$$3C^4H^4O^2 + 2AzH^3 - 3H^2O^2 = C^{12}H^{12}Az^2.$$

On a signalé également l'existence de l'hydroœnanthamide et de l'hydrovaléramide.

Les aldéhydes proprement dits ne sont pas les seuls corps capables d'engendrer ces combinaisons. En effet, ces dernières s'obtiennent également avec les aldéhydes à fonctions mixtes. Par exemple, au furfurol (aldéhyde-alcool), $C^{10}H^4O^4$, correspond la *furfuramide*,

$$3C^{10}H^4O^4 + 2AzH^3 - 3H^2O^2 = C^{30}H^{12}Az^2O^6.$$

Semblablement, l'aldéhyde salicylique (aldéhyde-phénol), l'aldéhyde anisique (aldéhyde-éther), donnent l'*hydrosalicylamide*, l'*anishydramide*, etc.

Les hydramides sont des composés neutres, cristallisables, peu ou point solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et dans l'éther, incapables de se volatiliser sans décomposition. Bouillis avec de l'eau, ou mieux traités par des acides étendus, beaucoup se décomposent en reproduisant l'aldéhyde générateur et en dégageant de l'ammoniaque. Tel est le cas de l'hydrobenzamide et de la furfuramide, tandis que la cuminhydramide et l'anhysidramide n'éprouvent aucune altération dans les mêmes circonstances.

Mais la propriété la plus curieuse de ces dérivés azotés est la suivante : maintenus pendant quelque temps à une température supérieure à leur point de fusion, ou bien traités par une dissolution bouillante de potasse caustique, ils éprouvent une modification profonde et se transforment en isomères qui sont de véritables alcalis : l'hydrobenzamide se change en *amarine*, la furfuramide en *furfurine*. Ces bases sont incapables de reproduire les générateurs, la fonction aldéhydique étant devenue vraisemblablement une fonction alcoolique ou phénolique.

Sous l'influence de l'acide sulfhydrique, les hydramides se transforment en aldéhydes sulfurés, réaction comparable à l'hydratation effectuée par l'eau bouillante ou par les acides étendus, à cela près qu'il y a simultanément substitution du

soufre à l'oxygène aldéhydique. Une fois transformés en alcaloïdes isomères, les hydramides ne donnent plus d'aldéhydes sulfurés avec l'acide sulfhydrique.

Les aldéhydes fournissent avec les amines des composés comparables à ceux qui viennent d'être signalés. Ces corps, sortes d'amines secondaires, comme l'a démontré Schiff, se produisent par l'union directe de l'amine et de l'aldéhyde, avec élimination d'eau. C'est ainsi que l'amylamine et l'œnanthol engendrent la diœnanthylidène-diamyldiamine,

$$2C^{14}H^{14}O^2 + 2C^{10}H^{11}Az = (C^{14}H^{14})^0Az^2(C^{10}H^{11})^2 + 2H^2O^2.$$

Schiff a fait voir que la réaction de l'aniline sur les aldéhydes est générale et capable de servir de caractéristique à la fonction aldéhydique.

Les combinaisons des aldéhydes avec l'aniline et la rosaniline ont d'ailleurs une grande importance dans la production des couleurs artificielles. Sous le nom de *violet à l'aldéhyde*, Lauth a signalé le premier une couleur violette obtenue dans la réaction de l'aniline sur l'aldéhyde. Schiff a fait des observations analogues avec la rosaniline, la toluidine, l'éthylaniline, etc. Il a également constaté que les aldéhydes réagissent sur les alcaloïdes naturels, tels que la cicutine, la morphine, la strychnine. Tous ces dérivés sont peu stables et leurs propriétés basiques sont parfois problématiques.

Les aldéhydes se combinent aussi aux amides, d'où résultent des corps cristallisés qui sont le plus souvent formés par l'union de deux molécules d'amide avec une molécule d'aldéhyde et élimination d'eau. Chose remarquable, l'addition au mélange d'un peu d'acide chlorhydrique favorise singulièrement la combinaison, laquelle peut même devenir alors instantanée. Cette réaction est très générale; car elle s'accomplit aussi bien avec les amides complexes qu'avec les amides simples.

Les dérivés les plus intéressants de cette nouvelle classe de composés organiques, sont ceux qui résultent de l'union des aldéhydes avec l'urée et les urées composées. Laurent et Gerhardt ont signalé les premiers la benzoyluréide, provenant de l'union de trois molécules d'aldéhyde benzoïque avec quatre molécules d'urée, en même temps qu'il s'élimine trois molécules d'eau ; mais il se forme ici vraisemblablement, dans les conditions de l'expérience, un mélange de plusieurs uréides, Schiff a repris depuis cette question : il a décrit les uréides des aldéhydes acétiques, butyrique, œnanthylique, salicylique.

Les combinaisons sont variables suivant la température et les proportions de matières mises en présence.

Avec l'urée et un aldéhyde quelconque, en solution aqueuse ou alcoolique, on a une *diurée*, résultant de l'union d'une molécule d'aldéhyde avec deux molécules d'urée, une molécule d'eau étant éliminée ; en opérant sur l'urée simplement pulvérisée, on peut isoler du mélange *une triurée*, formée de deux molécules d'aldéhyde et trois molécules d'urée, avec élimination de trois molécules d'eau. En faisant réagir l'aldéhyde en excès sur ces composés, on arrive aux *tétra-urées*, aux *hexa-urées*, etc.

D'une manière générale, l'oxygène aldéhylique est d'abord enlevé à l'état d'eau, d'où résulte une *diuréide aldéhylique;* celle-ci, en réagissant sur une nouvelle

molécule d'urée et d'aldéhyde, engendre une triuréide par un mécanisme analogue, etc.

Toutefois, l'uréide dérivée de l'aldéhyde éthylique fait exception : elle est formée par l'union d'une seule molécule d'aldéhyde ordinaire et d'une seule molécule d'urée, avec élimination d'une molécule d'eau.

Enfin, les aldéhydes se combinent aux éthers carbamiques, comme avec les amides, et ces combinaisons sont également facilitées par la présence d'une très petite quantité d'acide.

L'action de l'hydroxylamine a été étudiée dans ces dernières années par divers savants, notamment par Meyer, Janny et Pétraczek. Les corps qui en résultent ont été appelés *aldoximes*.

En ajoutant, par exemple, à du chlorhydrate d'hydroxylamine, en solution aqueuse, une quantité convenable de potasse caustique et d'aldéhyde, le tout étant fortement refroidi, on obtient une combinaison nettement définie. Cette réaction est générale, bien qu'elle soit plus difficilement réalisable avec les aldéhydes aromatiques. Avec l'aldéhyde éthylique, on a la réaction suivante :

$$C^4H^4O^2 + AzH^3O^2 = H^2O^2 + C^4H^5AzO^2.$$

Les aldoximes sont vivement attaqués par les lessives alcalines et par le chlorure d'acétyle. Leur histoire est encore incomplète.

En remplaçant les aldéhydes proprement dits par les aldéhydes secondaires, on obtient des composés analogues, les *acétoximes* (Janny).

ACTION DES BISULFITES.

L'une des propriétés les plus importantes des aldéhydes proprement dits, c'est de se combiner aux bisulfites alcalins pour former des corps cristallisés, solubles dans l'eau, fort peu solubles dans les solutions concentrées de bisulfites, facilement décomposables par les alcalis et par les acides, avec reproduction de l'aldéhyde générateur. Cette propriété, qui appartient également à plusieurs aldéhydes secondaires, ainsi qu'aux dérivés aldéhydiques chlorés, bromés et nitrés, est souvent mise à profit pour isoler et pour purifier les aldéhydes. Avec l'aldéhyde benzoïque, par exemple, on a la réaction suivante :

$$C^{14}H^6O^2 + S^2O^4NaOHO = C^{14}H^6O^2(S^2NaHO^6).$$

On a envisagé ces combinaisons comme des dérivés d'un glycol éthylidénique. Erlenmeyer a émis l'opinion qu'ils constituent des acides sulfonés, analogues aux lactates.

Quoi qu'il en soit, la combinaison s'effectue le plus souvent par la simple agitation d'un mélange d'aldéhyde et de bisulfite alcalin ; on purifie les cristaux qui se déposent par expression et par recristallisation dans l'eau. La plupart de ces corps sont susceptibles de faire la double décomposition avec des solutions salines. C'est ainsi qu'une solution aqueuse de bisulfite d'œnanthyle-sodium précipite les sels de baryum, de plomb et d'argent, les précipités retenant l'œnanthol à l'état de combinaison.

Les bisulfites d'ammoniaques composées se comportent d'une façon analogue. D'après Schiff, par exemple, les aldéhydes s'unissent avec le bisulfite d'éthylamine, les acides reproduisant l'aldéhyde générateur. Sous l'influence de la chaleur ou en présence des alcalis, les sulfites d'amines deviennent des diamines. Ils sont aussi susceptibles de s'unir aux aldéhydes en fournissant des corps analogues à ceux que donnent le sulfite d'ammonium : l'aldéhyde ordinaire s'unit au sulfite d'aniline pour former un dérivé que la chaleur transforme en diéthyline-diphénamine, etc.

ACTION DES ACIDES ET DES ALCOOLS

Les aldéhydes proprement dits se combinent en général aux acides et aux alcools, avec séparation d'une molécule d'eau, et dans le rapport de deux équivalents d'acide ou d'alcool pour un équivalent d'aldéhyde monoatomique. Telles sont les combinaisons suivantes :

Aldéhyde dichlorhydrique. $C^4H^4O^2 + 2HCl - H^2O^2 = C^4H^2(HCl)^2 = C^4H^4Cl^2$;
— diacétique. . . . $C^4H^4O^2 + 2C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^4H^2(C^4H^4O^4)^2 = C^{12}H^{10}O^8$.
— diéthylique . . . $C^4H^4O^2 + 2C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^2(C^4H^6O^2)^2 = C^{12}H^{14}O^4$.

Les dérivés alcooliques sont encore peu connus. On leur a donné les noms d'*acétals* ou de *glycérals*, suivant qu'ils proviennent de l'alcool ou de la glycérine.

L'*acétal ordinaire* ou alcool diéthylique, entrevu par Dœbereiner, caractérisé ensuite comme un corps distinct par Liebig, a été d'abord envisagé par Stas comme une combinaison de deux équivalents d'éther avec une molécule d'aldéhyde :

$$C^{12}H^{14}O^4 = C^4H^4O^2(C^4H^5O)^2.$$

Ensuite, prenant en considération la stabilité de ce corps vis-à-vis des agents modificateurs des aldéhydes, il le considéra comme résultant de la condensation de trois molécules d'alcool en une seule, avec perte d'une molécule d'hydrogène et d'une molécule d'eau :

$$3C^4H^6O^2 - H^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{14}O^4.$$

Wurtz et Frapolli, ayant établi l'isomérie de l'acétal avec le glycol diéthylique, ont considéré le premier de ces corps comme dérivant d'un glycol éthylidénique, hypothétique dans lequel les deux atomes d'hydrogène des groupes oxhydriles sont remplacés par deux radicaux alcooliques. Dans la théorie atomique, ce glycol éthylidénique étant

$$C^2H^6O^2 = CH^3\text{-}CH \begin{cases} OH \\ OH \end{cases},$$

l'acétal éthylique aura pour formule

$$CH^3\text{-}CH \begin{cases} O - C^2H^5 \\ O - C^2H^5 \end{cases}.$$

D'une façon plus générale, R et R′ étant des radicaux alcooliques quelconques, la formule des acétals sera la suivante :

$$CH^3-CH\begin{cases} O-R \\ O-R'. \end{cases}$$

Il existe, en effet, des acétals mixtes dans lesquels l'aldéhyde est combiné à deux alcools différents.

Sans attacher plus d'importance à toutes ces formules rationnelles, on doit définir les acétals : des dérivés aldéhydiques résultant de la combinaison d'une molécule d'aldéhyde avec deux équivalents d'un même alcool monoatomique ou d'alcools différents et élimination d'une molécule d'eau.

La théorie indique qu'il existe une multitude de ces dérivés; mais on n'en connaît actuellement qu'un très petit nombre. Dans la série aromatique, on n'a encore décrit qu'un acétal correspondant à l'aldéhyde benzoïque.

Un grand nombre de procédés peuvent être suivis pour obtenir les acétals. Voici les deux méthodes les plus générales :

1° Action de l'éthylate de sodium sur le dérivé bichloré ou mieux bibromé de l'aldéhyde (Wurtz, Frapolli).

2° Action d'un courant de gaz hydrogène phosphoré, non spontanément inflammable, sur une solution d'aldéhyde refroidie à — 20° (Engel et de Girard).

Chauffés sous pression avec l'ammoniaque ou les amines, les acétals s'y combinent en donnant des produits basiques. Avec les halogènes, ils forment des produits de substitution ; ces derniers, chauffés à 160-180°, avec une solution alcoolique de potasse ou d'éthylate de sodium, engendrent des corps particuliers, les *oxacétals*, dans lesquels les éléments de l'acide chlorhydrique sont remplacés par ceux de l'eau.

On n'a pas encore préparé d'acétals avec les alcools diatomiques. Si, à l'exemple de Wurtz, on chauffe en vase clos le glycol avec l'aldéhyde éthylique, il y a déshydration du glycol et formation d'un corps qui a été considéré comme une sorte d'oxyde mixte, d'éthylène et d'éthylidène; en outre, il se produit simultanément une petite quantité d'aldéhyde crotonique.

Sous la dénomination de *glycérals*, Harnitz-Harnitzki et Menschutkine ont décrit des corps analogues aux acétals, c'est-à-dire résultant de la combinaison d'une molécule d'aldéhyde avec une molécule de glycérine et élimination d'une molécule d'eau :

$$C^4H^4O^2 + C^6H^2(H^2O^2)^3 - H^2O^2 = C^6H^2(H^2O^2)^2(C^4H^4O^2).$$

Les aldéhydes aromatiques se comportent de la même manière. Tous ces dérivés sont peu stables, la plupart se décomposant même à l'air humide pour reproduire leurs générateurs.

Tels sont les faits connus relativement aux alcools.

Quant aux acides, on peut dire, d'une façon générale, qu'ils favorisent la polymérisation des aldéhydes, lorsqu'ils ne s'y combinent pas.

Parmi les acides minéraux, on a étudié surtout l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde ordinaire.

Liebig admet qu'il y a formation, dans ce cas, d'un composé particulier, l'oxy-

chlorure d'éthylidène. D'après Hanriot, il se forme une monochlorhydrine éthylidénique, en même temps que de l'éther bichloré symétrique, provenant de la condensation de deux molécules de monochlorhydrine avec perte d'eau.

En présence de l'alcool absolu, l'acide chlorhydrique fournit des combinaisons mixtes avec les aldéhydes de la série grasse, les *chloroéthylines :*

$$C^4H^4O^2 + C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2 = C^4H^2(HCl)(C^4H^6O^2).$$

Cette réaction ne paraît pas susceptible d'avoir lieu avec les aldéhydes aromatiques.

Les chloroéthylines font la double décomposition avec l'éthylate de sodium, d'où résultent des diéthylines ou acétals :

$$C^4H^2(HCl)(C^4H^6O^2) + C^4H^5NaO^2 = NaCl + C^4H^2(C^4H^6O^2)^2.$$

L'acide iodhydrique, en raison de sa puissante action hydrogénante, transforme les aldéhydes en carbures d'hydrogènes saturés (Berthelot) :

$$C^4H^4O^2 + 4HI = 2I^2 + H^2O^2 + C^4H^6.$$

Les acides sulfurique et phosphorique attaquent énergiquement les aldéhydes et les résinifient. Dans quelques cas, l'anhydride sulfurique est capable d'engendrer des acides sulfonés.

Les acides organiques, ainsi que leurs anhydrides, se combinent assez aisément aux aldéhydes, ce qui fournit des composés peu stables, qui sont isomères avec les éthers glycoliques correspondants :

$$C^4H^4O^2 + 2C^4H^3O^3 = C^4H^2(C^4H^4O^4)^2.$$

En se basant sur la propriété que possèdent les aldéhydes aromatiques de contracter de telles combinaisons, Perkin a institué un procédé général de synthèses d'acides aromatiques : on chauffe ces aldéhydes avec les acides gras vers 180°, ou on les soumet à une ébullition prolongée avec l'anhydride et le sel sodique correspondant. Dans ces conditions, l'aldéhyde benzoïque, par exemple, engendre l'acide cinnamique :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^4.$$

Les aldéhydes à fonctions mixtes donnent lieu à des synthèses analogues : l'aldéhyde anisique fournit l'aldéhyde méthylparacoumarique, etc.

Avec les aldéhydes-phénols, le produit de la réaction est constitué par l'anhydride de l'acide phénol : l'aldéhyde salicylique donne avec l'acide acétique la *coumarine*, anhydride de l'acide coumarique ou orthoxycinnamique :

$$C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^4 = 2H^2O^2 + C^{18}H^6O^4.$$

Lorsque l'on remplace l'acide par son chlorure acide, on peut également obtenir des synthèses d'acides organiques. Par exemple, l'aldéhyde benzoïque, soumis à l'action du chlorure d'acétyle, donne de l'acide cinnamique.

Dans d'autres circonstances, il y a formation d'anhydrides mixtes, comparables à ceux que l'on obtient lorsque l'on fait réagir les anhydrides d'acides sur les aldéhydes (Cahours).

La plupart des aldéhydes, en solutions alcooliques ou éthérées, s'unissent moléculairement à l'acide cyanhydrique anhydre en donnant des cyanures assez instables, tels que le suivant :

$$C^4H^4O^2(C^2AzH).$$

Lorsque l'on fait intervenir un acide, comme l'acide chlorhydrique, les produits formés sont différents : il y a formation d'acides organiques. Avec l'aldéhyde éthylique, on obtient de l'acide lactique (Wislicenus) ; avec l'aldéhyde benzoïque, de l'acide formobenzoylique (Zinin). En présence de l'ammoniaque, c'est-à-dire en substituant aux aldéhydes leurs combinaisons ammoniacales, on obtient des amides avec les aldéhydes de la série grasse, et des sels ammoniacaux dans la série aromatique : l'aldéhyde éthylique engendre l'alanine, et l'aldéhyde benzoïque du formobenzoylate d'ammonium.

Quelques aldéhydes, en présence de l'acide cyanhydrique, donnent des polymères sous l'influence de la potasse caustique; les aldéhydes benzoïque et anisique, par exemple, engendrent de la benzoïne et de l'anisoïne.

Enfin, l'acide cyanique réagit sur les aldéhydes de la série grasse pour former des composés qui ont été rapportés à l'acide trigénique, dérivé de l'aldéhyde éthylique (Liebig et Wœhler).

ACTION DES CARBURES D'HYDROGÈNE ET DES PHÉNOLS.

L'action des carbures d'hydrogène et des phénols sur les aldéhydes a été surtout étudiée par Baeyer.

Lorsque l'on attaque les aldéhydes par l'acide sulfurique en présence d'un carbure d'hydrogène, il se produit des synthèses remarquables : de nouveaux carbures prennent naissance par suite de l'élimination à l'état d'eau de l'oxygène aldéhydique.

C'est ainsi qu'en attaquant la benzine par l'aldéhyde formique, en présence de l'acide sulfurique, il se forme plusieurs hydrocarbures, notamment le diphénylméthane :

$$C^2H^2O^2 + 2C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{26}H^{12} = C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^2H^4)].$$

On arrive au même résultat avec d'autres dérivés méthyliques, comme l'éther méthylacétique (Baeyer), ou encore lorsque l'on attaque un mélange de benzine ou de chloroforme par le chlorure d'aluminium.

Un mélange d'acide sulfurique et d'aldéhyde ordinaire, ou mieux de paraldéhyde, fournit une masse visqueuse qui contient du diphényléthane :

$$C^4H^4O^2 + 2C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^6)].$$

On peut aussi prendre un dérivé aldéhydique pour point de départ. Par exemple, lorsque l'on abandonne à lui-même de l'acide lactique, de l'acide sulfurique et de la benzine, il se produit encore du diphényléthane, l'acide lactique se dédoublant par l'acide sulfurique en acide carbonique, eau et aldéhyde :

$$C^6H^6O^6 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^4H^4O^2.$$

Les dérivés chlorés des aldéhydes engendrent dans les mêmes conditions des carbures d'hydrogène chlorés. Avec le chloral anhydre, le toluène et l'acide sulfurique, on obtient du dicrésyle-trichloréthane,

$$C^4HCl^3O^2 + 2C^{14}H^8 = H^2O^2 + C^{32}H^{15}Cl^3,$$

lequel perd par la potasse alcoolique une molécule d'acide chlorhydrique et se convertit en dicrésyle-dichloréthylène.

Lorsque l'on substitue un phénol à un hydrocarbure, la réaction se fait encore avec élimination d'eau : le résultat de la combinaison est un produit analogue aux phtaléines, ordinairement coloré, se dissolvant dans les alcalis avec une couleur violette, mais devenant incolore par fixation d'hydrogène.

Toutefois, le procédé de Bæyer ne paraît pas s'appliquer au phénol ordinaire et à l'aldéhyde formique, car Meer n'a vu se former que des produits résineux, fixes, non cristallisables. Mais, lorsque l'on opère avec l'éther méthylique du phénol (Anisol), on obtient un corps cristallisé, le *diméthoxyle-phényle-méthane*, $C^{30}H^{16}O^4$. Avec le chloral et le phénol, il y a formation d'un dérivé chloré, le dioxyphényle-dichloréthane, lequel perd son chlore pour passer à l'état de dioxyphényléthylène, lorsque l'on traite sa solution alcoolique bouillante par sa poudre de zinc (Meer).

L'aldéhyde benzoïque réagit sur le pyrogallol d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^6O^2 + 2C^{12}H^6O^6 = H^2O^2 + C^{52}H^{22}O^{14}.$$

Avec le naphtol, on a semblablement :

$$2C^{14}H^6O^2 + 2C^{20}H^8O^2 = H^2O^2 + C^{68}H^{26}O^6.$$

D'après Bæyer, l'acide gallique se comporte comme le pyrogallol : un mélange d'acétate de méthylène, d'acide chlorhydrique fumant et d'acide gallique fournit de petites aiguilles incolores ayant pour formule $C^{32}H^{12}O^{20}$:

$$2C^{14}H^6O^{10} + 2C^2H^2O^2 = 2H^2O^2 + C^{32}H^{12}O^{20}.$$

Avec l'aldéhyde benzoïque, on a également :

$$2C^{14}H^6O^2 + 2C^{14}H^6O^{10} = 2H^2O^2 + C^{56}H^{20}O^{20}.$$

Ainsi, la réaction est générale et s'étend même aux corps à fonction phénolique.

POLYMÉRISATIONS ET CONDENSATIONS MOLÉCULAIRES.

En raison de leur caractère incomplet, les aldéhydes sont des corps éminemment propres à subir des phénomènes de condensation et de polymérisation.

La tendance à la polymérisation est surtout très accusée dans les premiers termes de la série grasse. C'est ainsi que l'aldéhyde formique se change spontanément en trioxyméthylène,

$$3C^2H^2O^2 = C^6H^6O^6.$$

C'est là un exemple de condensation simple.

Les influences sous lesquelles la duplication de la formule se produit sont très

nombreuses : les acides minéraux, les chlorures de zinc et de calcium, les cyanures alcalins, le cyanogène, certains métaux, comme le sodium et le zinc, le gaz phosgène, l'hydrogène phosphoré, etc.

Les carbonates alcalins transforment à froid l'acroléine en disacryle; l'acide azotique vers zéro change l'aldéhyde œnanthylique en métaœnanthol, etc.

La condensation reste simple lorsqu'on peut revenir aux générateurs, et l'on peut admettre dès lors que la fonction aldéhydique est conservée; mais celle-ci peut avoir disparu, comme c'est le cas avec la benzoïne, l'anisoïne, la cumoïne, corps qui sont vraisemblablement des acétones-alcools, puisqu'ils se transforment en glycols sous l'influence de l'hydrogène naissant. Il convient de rapprocher de ce groupe l'aldol de Wurtz, corps qui joue à la fois le rôle d'aldéhyde et celui d'alcool.

Très souvent la condensation moléculaire s'accompagne d'une élimination des éléments de l'eau. Tel est le cas de l'aldéhyde crotonique, qui résulte de l'union de deux molécules d'aldéhyde, avec perte d'une molécule d'eau :

$$2C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^8H^6O^2.$$

L'aldéhyde valérique se comporte de la même manière.

Riban a généralisé ces réactions en démontrant que les aldéhydes en solutions éthérées, traités à froid par le sodium ou à chaud par la poudre de zinc, se condensent avec élimination des éléments de l'eau. Il a proposé de désigner ces dérivés sous le nom générique *d'aldanes*.

Ces réactions sont même applicables aux aldéhydes à fonctions mixtes : l'aldol en doublant sa molécule, avec perte de deux équivalents d'eau, engendre un *dialdane*, corps qui jouit encore de propriétés aldéhydiques et qui peut fixer une molécule d'eau pour former l'*acide oxaldinique*.

En résumé, d'après tout ce qui précède, on voit que les aldéhydes sont des corps remarquables par la plasticité de leurs molécules, propriété qu'ils doivent surtout à leur caractère de corps incomplets. Aucune autre série de corps organiques n'est plus propre à entrer en combinaison et à éprouver des modifications isomériques : ils se combinent aux bisulfites alcalins, aux alcools, aux acides, à l'ammoniaque, aux alcaloïdes, aux amides, etc., tantôt intégralement, tantôt avec perte des éléments de l'eau. Avec les haloïdes, ils donnent des produits de substitution ; avec le perchlorure de phosphore et l'acide sulfhydrique, l'oxygène aldéhydique est remplacé par du chlore ou par du soufre. Enfin, ils servent de point de départ à la synthèse d'un grand nombre de corps, tant naturels qu'artificiels.

Pour terminer ces généralités, il reste à indiquer les moyens qui ont été préconisés pour caractériser et même doser les corps à fonctions aldéhydiques.

Tollens a fait remarquer que la réduction des aldéhydes par le nitrate d'argent est beaucoup plus sensible en présence des alcalis. Partant de là, il a proposé l'emploi du mélange suivant : dissoudre 3 grammes de nitrate d'argent dans 30 grammes d'ammoniaque ($D = 0,923$) et ajouter ensuite 3 grammes de soude caustique.

Ce liquide doit être conservé dans l'obscurité.

Quelques gouttes ajoutées à des solutions très diluées d'un aldéhyde donnent lieu à une réaction d'une grande sensibilité.

Avec une solution d'aldéhyde au $\frac{1}{1000}$ par exemple, on obtient à froid un miroir métallique en moins d'une minute. Lorsque l'on recherche l'aldéhyde dans des solutions encore plus étendues, il est bon d'abandonner le mélange dans l'obscurité pendant 24 heures. Une dilution à $\frac{1}{750\,000}$ donne encore une teinte jaune manifeste; une solution au millionième ne fournit plus d'indications sensibles; mais en distillant 5 centimètres cubes de cette dernière, la réaction est très nette au bout d'une demi-heure.

Le réactif de Tollens n'agit pas sur le sucre de canne; toutefois, cette indication n'est exacte qu'autant que l'on opère à froid. A chaud, en ajoutant par exemple une goutte de soude caustique à un mélange de sucre de canne et d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il se manifeste une réduction immédiate, sans doute par suite de la production de glucoses, corps à fonction aldéhydique (Salkowski).

Cette réduction du nitrate argentique par les aldéhydes paraît même susceptible de devenir la base d'un procédé de dosage : une molécule d'aldéhyde formique exige deux atomes d'argent, le trioxyméthylène en exige six, etc. Mais pour avoir des résultats exacts, il faut diminuer autant que possible la dose de l'ammoniaque. A cet effet, on dissout une partie de nitrate argentique dans 10 parties d'eau, on y ajoute une partie de soude caustique, puis goutte à goutte de l'ammoniaque pour redissoudre exactement l'oxyde d'argent (Tollens).

D'après Penzold et Fischer, lorsqu'on ajoute une urine diabétique, ou plus exactement une solution de glucose, à une solution alcaline du dérivé sulfoné du diazobenzol, le mélange prend peu à peu une coloration rouge, qui devient violette au bout de 12 à 15 minutes. Les auteurs ont constaté que tous les corps à fonction aldéhydique engendrent la même coloration dans les conditions précisées, phénomène qui devient dès lors caractéristique des aldéhydes. Pour réunir les meilleures conditions de sensibilité, il convient d'opérer de la manière suivante.

On dissout, au moment même de l'expérience, de l'acide diazobenzosulfonique cristallisé dans 60 fois son poids d'eau froide, additionnée d'un peu de lessive de soude, on ajoute l'aldéhyde mélangé à une solution alcaline, puis un petit fragment d'amalgame de sodium, et on abandonne le mélange à lui-même. Au bout de 24 heures environ, il se produit une coloration rouge violacée, analogue à celle de la fuchsine.

On peut reconnaître ainsi, suivant les auteurs, la présence dans un liquide de $\frac{1}{3000}$ d'essence d'amandes amères.

Déjà Meyer avait indiqué une réaction du même genre : elle consiste dans la production d'une belle couleur d'un rouge violacé lorsque l'on agite à froid un aldéhyde avec une solution de fuchsine préalablement décolorée par l'acide sulfureux. Toutefois, ce réactif paraît moins général que le précédent, car il est sans action sur le glucose.

Pour que le réactif de Fischer et de Penzoldt donne un résultat satisfaisant avec les aldéhydes aromatiques, il est nécessaire de faire intervenir l'amalgame de sodium, intervention qui est également utile avec les autres aldéhydes. Cependant, même dans ces conditions, le chloral et la benzoïne ne donnent rien; avec l'acétone

et l'éther acétique, on a la coloration rouge, mais sans le passage au violet (Penzoldt et Fischer).

II

PRÉPARATION DES ALDÉHYDES PROPREMENT DITS.

Les aldéhydes, qui sont en somme des corps intermédiaires entre les alcools et les acides, s'obtiennent en prenant pour point de départ ces derniers composés. On peut les préparer :

1° En enlevant de l'hydrogène aux alcools, l'hydrogène étant éliminé à l'état d'eau :

$$C^4H^6O^2 + H^2 = H^2O^2 + C^4H^4O^2.$$

Toutefois, ce procédé n'est guère applicable qu'aux alcools normaux, en raison de la facile destruction des alcools non normaux, surtout lorsque leur poids moléculaire est élevé ;

2° En fixant directement de l'oxygène sur les carbures d'hydrogène (Berthelot) :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2;$$

ou en oxydant par voie indirecte les carbures plus hydrogénés :

$$C^{14}H^8 - H^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2.$$

3° En désoxydant partiellement les acides organiques par la méthode de Piria, c'est-à-dire en attaquant par le formiate de calcium le sel de calcium de l'acide répondant à l'alcool dont on veut obtenir l'aldéhyde :

$$C^2HCaO^4 + C^4H^3CaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^4H^4O^2,$$

c'est-à-dire

$$C^4H^4O^4 - O^2 = C^4H^4O^2.$$

On peut aussi se servir d'un mélange d'oxalate et d'hydrate de chaux (Limpricht).

Réciproquement, les aldéhydes proprement dits régénèrent aisément les acides dont ils dérivent par oxydation directe ou indirecte :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4,$$

propriété qui les caractérise et qui les différencie notamment des acétones ;

4° En déshydratant des alcools et certains alcools polyatomiques :

$$C^4H^6O^4 - H^2O^2 = C^4H^4O^2.$$

Toutefois, tandis que la déshydratation des premiers se fait assez facilement, celle des alcools polyatomiques s'accompagne ordinairement de réactions plus ou moins compliquées. C'est ce qui a lieu, par exemple, lorsque l'on fait réagir sur eux l'eau à une température élevée, ou mieux lorsque l'on prend pour point de départ leurs éthers correspondants, comme les éthers chlorhydriques ou bromhydriques (Carius, Névolé, Linnemann). Exemple : un mélange d'éther chlorhydrique, d'eau et de nitrate de cuivre ou de fer fournit l'aldéhyde correspondant à l'alcool

générateur, sans doute par suite de l'action de l'acide chlorhydrique mis en liberté par l'eau à une haute température.

A côté de ces méthodes générales, viennent se ranger des procédés particuliers plus spécialement utilisés pour former les aldéhydes de la série aromatique :

1° Action de l'hydrogène naissant sur les chlorures acides (Lippmann),

$$C^{14}H^5ClO^2 + H^2 = HCl + C^{14}H^6O^4;$$

2° Action de l'hydrogène naissant, dégagé au contact du zinc et de l'acide chlorhydrique, sur les cyanures des radicaux d'acide (Kolbe),

$$C^{14}H^5O^2C^2Az + H^2 = C^2AzH + C^{14}H^6O^2;$$

3° Oxydation par l'acide azotique des alcools aromatiques, ou plus exactement de leurs éthers chlorhydriques. C'est ainsi qu'en faisant bouillir de l'éther benzylchlorhydrique avec de l'eau et du nitrate de plomb, Lauth et Grimaux ont préparé de l'essence d'amandes amères ;

4° Oxydation des carbures par le chlorure de chromyle en solution sulfocarbonique (Etard) ;

5° Enfin, les aldéhydes proprement dits, accompagnés d'autres produits plus ou moins complexes, prennent également naissance dans une foule de réactions : dans les distillations sèches, dans l'oxydation des matières albuminoïdes, de la gélatine, du gluten, de l'huile de ricin ; dans certaines fermentations, comme dans la décomposition de la fibrine sous l'influence du suc pancréatique.

L'aldéhyde ordinaire a été retrouvé dans les alcools bruts de betterave, de pomme de terre, de garance.

Rappelons enfin qu'un grand nombre d'aldéhydes prennent naissance dans les végétaux. L'aldéhyde cuminique existe dans la ciguë vireuse et dans le cumin ; l'aldéhyde cinnamique, dans les cannelles et les cassia ; l'aldéhyde pélargonique, dans le géranium, etc.

Dans beaucoup de plantes, on rencontre sinon des aldéhydes tout formés, du moins des corps qui leur donnent naissance par suite de dédoublements réguliers. C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que les amandes amères renferment un diglucoside, l'amygdaline, susceptible de donner de l'acide cyanhydrique et de l'essence d'amandes amères sous la seule influence de l'eau et d'une matière albuminoïde, l'émulsine :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2H^2O^2 = C^{14}H^6O^2 + C^2AzH + 2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

En résumé, les corps à fonction aldéhydique sont très répandus dans le règne végétal ; sans doute que ces corps, si éminemment propres à entrer en combinaison, jouent un grand rôle dans la synthèse des principes immédiats, tels que les matières sucrées et les matières amylacées. En effet, les matériaux mis en œuvre par les plantes sont surtout l'eau et l'acide carbonique : à la radiation solaire, la combinaison s'effectue avec un dégagement d'oxygène, par l'intermédiaire de la chlorophylle. Si donc l'on admet que les 2/3 de l'oxygène s'éliminaient d'après l'équation suivante,

$$C^2O^4 + H^2O^2 - O^4 = C^2H^2O^2,$$

Il en résultera un résidu qui, en se polymérisant, pourra engendrer en glucose,

$$6\ C^2H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Les glucoses, au moment de leur formation, pourront s'unir pour former le sucre de canne, la dextrine, les matières amylacées, et finalement, la cellulose :

$$2C^{12}H^{12}O^{12} - H^2O^2 = C^{24}H^{22}O^{22}$$
$$2C^{12}H^{12}O^{12} - 2H^2O^2 = C^{24}H^{20}O^{20}$$
$$3C^{12}H^{12}O^{12} - 3H^2O^2 = C^{36}H^{30}O^{30}$$
. . . .
$$n\ C^{12}H^{12}O^{12} - nH^2O^2 = (C^{12}H^{10}O^{10})^n.$$

Récemment, Reinke, Lœwe et Bokorny ont signalé la présence de substances aldéhydiques dans le protoplasma des cellules végétales, ce qui vient à l'appui de ce qui précède ; mais il faut reconnaître que ces expériences ne sont pas suffisantes pour établir avec certitude la nature aldéhydique des corps existant primitivement dans les matières végétales.

III

CLASSIFICATION DES ALDÉHYDES PROPREMENT DITS.

Les aldéhydes proprement dits peuvent être classés en prenant pour point de départ l'atomicité des alcools générateurs.

I

Aldéhydes monoatomiques proprement dits.

Aux alcools monoatomiques répondent des aldéhydes à deux équivalents d'oxygène, constituant les aldéhydes monoatomiques proprement dits.

On peut les diviser en familles, d'après le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène, comme les alcools dont ils dérivent.

1re Famille. . . . . $C^{2n}H^{2n}O^2$.

Aldéhyde méthylique.	$C^2H^2O^2$
— éthylique.	$C^4H^4O^2$
— propylique.	$C^6H^6O^2$
— butylique.	$C^8H^8O^2$
— valérique.	$C^{10}H^{10}O^2$
— œnanthylique.	$C^{14}H^{10}O^2$
. . . .	. . . . . .
— isocaprylique.	$C^{20}H^{20}O^2$
— laurique.	$C^{24}H^{24}O^2$
— myristique.	$C^{28}H^{28}O^2$
— palmitique.	$C^{32}H^{32}O^2$
— stéarique.	$C^{36}H^{36}O^2$

2e Famille. . . . . . $C^{2n}H^{2n-2}O^2$

Aldéhyde allylique..	$C^6H^4O^2$
— crotonique	$C^8H^6O^2$
Méthyléthylacroléine..	$C^{12}H^{10}O^2$

3e Famille. . . . . . $C^{2n}H^{2n-4}O^2$

. . . .

4e Famille.. . . . . $C^{2n}H^{2n-6}O^2$

. . . .

5e Famille. . . . . $C^{2n}H^{2n-8}O^2$

Aldéhyde benzylique	$C^{14}H^6O^2$
Aldéhydes toluiques.	$C^{16}H^8O^2$
Aldéhyde hydrocinnamique.	$C^{18}H^{10}O^2$
Aldéhydes cumminiques.	$C^{20}H^{12}O^2$

6e Famille. . . . . $C^{2n}H^{2n-10}O^2$

Aldéhyde cinnamique.	$C^{18}H^6O^2$

. . . .

7e Famille . . . . $C^{2n}H^{2n-12}O^2$

. . . .

8e Famille. . . . . $C^{2n}H^{2n-14}O^2$

Aldéhydes naphtoïques.	$C^{22}H^8O^2$

9e Famille. . . . . $C^{2n}H^{2n-16}O^2$

Aldéhyde diphénylacétique	$C^{28}H^{12}O^2$

II

Aldéhydes diatomiques proprement dits.

A tout alcool diatomique répondent théoriquement deux aldéhydes.

Le premier possède deux fois la fonction aldéhydique. Tel est le *glyoxal*, qui dérive du glycol par perte de quatre équivalents d'hydrogène :

$$C^4H^6O^4 - 2H^2 = C^4H^2O^4 = C^4H^2[O^2(-)][O^2(-)],$$

c'est un aldéhyde diatomique proprement dit.

Le second joue à la fois le rôle d'un aldéhyde monoatomique et celui d'un

alcool monoatomique. Exemple : l'*aldéhyde glycolique*, $C^4H^4O^4$, dérivé du glycol par perte d'une molécule d'hydrogène,

$$C^4H^6O^4 - H^2 = C^4H^4O^4,$$

c'est-à-dire

$$C^4H^2(H^2O^2)[O^2(-)];$$

c'est donc un corps à fonction mixte, un aldéhyde-alcool.

Les aldéhydes diatomiques sont encore peu connus. On peut citer les suivants :

L'aldéhyde oxalique ou glyoxal.	$C^4H^2O^4$
— succinique.	$C^8H^6O^4$
Les aldéhydes phtalique et téréphtalique.	$C^{16}H^6O^4$.

Théoriquement, on conçoit l'existence d'aldéhydes triatomiques, tétratomiques, etc., dérivés des alcools triatomiques, tétratomiques, etc. Il est facile de prévoir leurs fonctions, d'après ce qui précède : les uns rempliront une fonction simple reproduite trois fois, quatre fois et même davantage ; les autres seront à la fois des aldéhydes et des alcools.

C'est ainsi que le glucose ordinaire est une fois aldéhyde et cinq fois alcools etc.

CHAPITRE II

ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE

PREMIÈRE FAMILLE

ALDÉHYDE FORMIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^2H^2O^2$
{ Atom . . . . $CH^2O = H\text{-}COH$.

Syn. : *Méthylal. — Formaldéhyde. — Aldéhyde méthylique.*

L'aldéhyde méthylique a été découvert par Hofmann en 1868, en faisant passer sur une spirale de platine chauffée un courant d'air saturé d'esprit de bois. Ce corps n'a pas encore été isolé à l'état de pureté parfaite, car on ne le connaît qu'à l'état de dissolution.

Sa présence a été signalée dans diverses réactions :

1° Dans la distillation sèche du formiate de chaux (Lieben et Rossi, Friedel et Silva) ;

2° En chauffant dans un tube, vers 400°, sur une grille à analyse, un mélange d'éthylène en excès et d'oxygène (Schutzenberger).

D'après Hofmann, voici le procédé de préparation le plus avantageux.

Dans un flacon à trois tubulures, de deux litres environ, on chauffe de l'alcool méthylique sur une hauteur de 5 à 6 centimètres. La première tubulure porte un tube qui arrive près de la surface du liquide ; la seconde est fermée par un bouchon supportant une spirale de platine qui descend à peu de distance du liquide ; enfin, la troisième est mise en communication avec un réfrigérant de Liebig qui se termine par un récipient tubulé.

On commence par porter au rouge la spirale de platine et on l'introduit rapidement dans le flacon où l'on fait passer un courant d'air. Il se développe immédiatement des vapeurs irritantes, et l'on recueille des gouttelettes liquides dans le récipient. En réglant le courant d'air, l'opération se continue longtemps sans que la spirale se refroidisse et l'on peut aisément recueillir une centaine de grammes de produit.

Le liquide ainsi condensé possède les propriétés des aldéhydes ;

1° Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal en formant un miroir métallique; il en résulte successivement de l'acide formique, de l'eau et de l'acide carbonique :

$$C^2H^2O^2 + O^2 = C^2H^2O^4$$
$$C^2H^2O^2 + 2O^2 = C^2O^4 + H^2O^4.$$

Le dégagement gazeux est caractéristique pour l'aldéhyde méthylique ;

2° Chauffé avec de la potasse caustique, il se trouble, jaunit, laisse dégager des gouttelettes oléagineuses, foncées, dont l'odeur est celle des résines d'aldéhyde.

Ne pouvant isoler complètement l'aldéhyde des liquides qui l'accompagnent, Hofmann a cherché à le transformer en une combinaison définie et facilement analysable. Il y est parvenu en dirigeant dans le soluté un courant d'acide sulfhydrique : il se dépose bientôt un liquide huileux, trouble, d'une odeur alliacée; en l'additionnant de la moitié de son volume d'acide chlorhydrique concentré, il se sépare une masse cristalline, feutrée, d'une blancheur éclatante, fusible à 216° et volatile sans décomposition. Ces cristaux, d'après leur analyse, répondent au sulfaldéhyde méthylique $C^2H^2S^2$, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^2H^2O^2 + 2SH - H^2O^2 = C^2H^2S^2,$$

corps qui se polymérise aussitôt pour former le dérivé tricondensé, lequel répond au trioxyméthylène,

$$3C^2H^2S^2 = C^6H^6S^6.$$

Lorsque l'on abandonne la solution aldéhydique à elle-même, elle se polymérise spontanément et paraît susceptible de former plusieurs polymères dont le plus important est le trioxyméthylène.

Le *trioxyméthylène* prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsque l'on attaque l'iodure de méthylène par l'oxyde d'argent; ou encore en chauffant à 100° l'acétate de méthyle avec de l'eau (Butlerow);

2° Dans l'électrolyse du glycol, de la glycérine, du glucose et de la mannite, en présence de l'eau aiguisée d'acide sulfurique (Renard);

3° En chauffant du glycolate de calcium sec, vers 180°, avec 7 ou 8 parties d'acide sulfurique (Heintz);

4° En chauffant directement l'acide glycolique au-dessus de 200° (Heintz).

Le trioxyméthylène est un corps cristallisé, fusible à 153°, devenant très odorant sous l'influence de la chaleur. Il se volatilise déjà au-dessus de 100°; chauffé à 100° avec de l'eau, il se dépose par le refroidissement, en grande partie, à l'état cristallisé. D'après sa densité de vapeur expérimentale, qui a été trouvée égale à 1,06, Hofmann admet qu'il se transforme par volatilisation en aldéhyde méthylique.

Chauffé avec de l'eau de chaux, il donne de l'acide formique et une matière sucrée, amorphe, qui est la méthylénitane de Butlerow; avec l'oxyde d'argent, il y a également production d'acide formique (Heintz). Soumis à l'action de l'iodure de phosphore, il se transformo en iodure de méthylène.

Il paraît susceptible de s'unir à l'acide chlorhydrique sec, car au contact de cet

acide, il y a formation d'une matière huileuse; mais cette combinaison est peu stable et l'eau en précipite du trioxyméthylène.

Avec le gaz ammoniac parfaitement sec, on obtient à chaud une base, l'*hexaméthylénamide*,

$$C^{12}H^{12}Az^4,$$

qui cristallise dans l'alcool en rhomboèdres peu solubles dans l'eau, un peu mieux dans l'alcool, à peine dans l'éther. Ces cristaux ont une réaction alcaline et sont très volatils.

Dans une solution de trioxyméthylène, l'hydrogène sulfuré forme un précipité de trithioformaldéhyde, $C^6H^6S^6$, corps qui prend également naissance lorsque l'on attaque par le sulfure de potassium (Husemann).

Le trithioformaldéhyde cristallise dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, en prenant une odeur extrêmement désagréable. Il fond à 216° et se volatilise ensuite sans décomposition; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther. Son soluté alcoolique fait la double décomposition avec plusieurs dissolutions métalliques, d'où résultent des dérivés cristallisés, comme ceux de platine, d'argent, de mercure (Girard).

Dans l'électrolyse de la glycérine, en présence de l'acide sulfurique étendu, il se forme, d'après Renard, un corps qui est isomère avec le glucose ordinaire, probablement un polymère du trioxyméthylène. Ce corps réduit le nitrate d'argent, ainsi que la liqueur cupropotassique; il brunit sous l'influence des alcalis, mais il ne paraît pas susceptible de fermenter en présence de la levure de bière. Ce sujet réclame de nouvelles études, car rien ne prouve que cette matière sucrée dérive par polymérisation du trioxyméthylène ou de l'aldéhyde formique.

ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $C^4H^4O^2$
Atom. . . . . $C^2H^4O = CH^3\text{-}COH$.

Syn. : *Aldéhyde. — Aldéhyde acétique. — Hydrate de vinyle. — Oxyde d'éthylidène. — Acide aldéhydique. — Acétaldéhyde. — Hydrure d'acétyle.*

L'aldéhyde ordinaire, entrevu dès 1821 par Dœbereiner, analysé par Liebig, a été étudié par un grand nombre de chimistes : Bœyer, Bauer, Belstein, Berthelot, Bruylands, Carstangen, Fittig, Friedel, Kékulé, Limpricht, Pinner, Riban, Schiff, Tawildarow, Wurtz, etc., etc. Aussi, de tous les aldéhydes est-il le plus important et le mieux connu, et son histoire peut servir de type à tous les corps analogues de la série grasse.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'aldéhyde ordinaire a été rencontré par Cunning dans l'alcool de garance[1];

1. Journal für pracktische Chemie, t. CXXII, 57.

dans l'alcool brut de betterave et de pomme de terre, où il prend naissance par l'oxydation directe de l'alcool, lorsque celui-ci, avant la distillation, est passé sur des filtres de charbon (Kraemer et Pinner, Kékulé) ; dans le vin, le vinaigre, le vinaigre distillé, l'eau-de-vie (Magnes, Lahens).

Il prend naissance dans plusieurs réactions, notamment dans les suivantes :

1° Par l'action de l'eau à 150-160° sur le bromure d'éthylène (Carius), ou de l'éthylène bromé et de l'acétate de mercure (Saytzeff);

2° En chauffant vers 400° un mélange d'éthylène et d'acide carbonique (Schutzenberger);

3° Par l'action du chlorure de zinc sur le glycol (Wurtz), ou sur l'alcool ordinaire à haute température (Greene);

4° Par l'oxydation de l'éthylamine au moyen du permanganate de potassium (Carstungen);

5° Par l'hydrogénation du chloral (Melsens, Personne);

6° Dans l'attaque de l'acide lactique par l'acide sulfurique (Erlenmeyer); dans la distillation sèche du lactate de zinc (Engelhardt) ; dans l'électrolyse du lactate de potassium (Kolbe) ou du lactate de soude (Cunsen) ;

7° Dans l'électrolyse des malates alcalins (Bourgoin) :

$$C^8H^4K^2O^{10} = K^2 + C^8H^4O^{10}$$
$$C^8H^4O^{10} = 2C^2O^4 + C^4H^4O^2;$$

8° Dans l'absorption de l'acétylène par l'acide sulfurique d'une densité de 1,35 et en distillant ensuite le produit avec de l'eau (Lagermack et Elterow);

9° Dans les produits de destruction de plusieurs corps complexes, tels que : la distillation sèche du sucre (Wœlkel) ; l'oxydation des matières albuminoïdes, comme la fibrine et la caséine (Guckelberger) ; la distillation d'un mélange à équivalents égaux de formiate et d'acétate de chaux (Limpricht) :

$$C^2HCaO^4 + C^4H^3CaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^4H^4O^2;$$

10° Aux dépens de l'éthylène pur, chauffé brusquement vers 120° dans un ballon scellé, avec une solution très concentrée d'acide chromique pur (Berthelot) :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2;$$

11° Aux dépens de l'alcool ordinaire, toutes les fois que l'oxydation est suffisamment ménagée et opérée dans une liqueur neutre ou acide.

L'alcool, décomposé par son passage à travers un tube chauffé au rouge sombre, fournit encore de l'aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 = H^2 + C^4H^4O^2.$$

L'aldéhyde se prépare par l'oxydation ménagée de l'alcool.

Durwell a proposé de faire réagir sur l'alcool le chlorure cuivrique et l'acide sulfurique, dans la proportion de deux parties d'alcool ordinaire et de deux parties de chlorure pour une partie d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau.

Il est préférable d'effectuer l'opération au moyen du peroxyde de manganèse ou du bichromate de potassium.

Le procédé de Liebig consiste à distiller dans une cornue, remplie seulement au tiers, le mélange suivant :

Alcool ordinaire.	2 parties
Eau	2 —
Peroxyde de manganèse	3 —
Acide sulfurique.	3 —

Lorsque l'on a recueilli dans le récipient, refroidi vers zéro, environ trois parties de liquide, on arrête l'opération. On opère la rectification de ce produit sur du chlorure de calcium, en ayant soin de rejeter ce qui passe au-dessus de 60° ; le liquide, distillé, additionné de deux fois son volume d'éther, est saturé de gaz ammoniac sec, d'où résulte de l'aldéhydate d'ammoniaque que l'on distille ensuite dans un ballon avec de l'acide sulfurique étendu, à une température de 25 à 30°. On recueille les vapeurs dans un ballon fortement refroidi, après les avoir fait passer sur du chlorure de calcium, afin de les déshydrater.

W. et R. Rogers ont conseillé les premiers d'ajouter goutte à goutte de l'acide sulfurique à un mélange fait à parties égales de bichromate de potassium et d'alcool à 0,84, la quantité d'acide totale étant $\frac{1}{15}$ de celle du bichromate employé. Ce procédé a été avantageusement modifié par Stædeler de la manière suivante :

On introduit dans une cornue, placée dans un mélange réfrigérant, 150 parties de bichromate de potassium en fragments de la grosseur d'un pois ; on y ajoute un mélange refroidi de 100 parties d'alcool, 200 parties d'acide sulfurique étendu au préalable de trois fois son volume d'eau. La cornue est mise en communication avec un récipient surmonté d'un réfrigérant en serpentin, et celui-ci communique aux deux éprouvettes placées dans un mélange réfrigérant, la dernière contenant de l'éther anhydre.

Dès que le mélange est effectué, la réaction commence, le liquide s'échauffe et entre en ébullition ; lorsque cette dernière cesse, on chauffe légèrement la cornue. Le ballon, dans lequel le produit distillé s'est condensé, est légèrement chauffé à son tour, alors que l'eau du récipient en serpentin est maintenue au voisinage de 45-50° : l'eau, l'alcool, l'acétal, l'éther acétique, refluent dans le ballon, tandis que l'aldéhyde presque pur passe dans les éprouvettes, où il se condense. On recueille le contenu des deux flacons et on le sursature de gaz ammoniac sec, ce qui donne de l'aldéhydate d'ammoniaque.

On dissout ensuite 2 parties d'aldéhydate d'ammoniaque dans 3 parties d'eau, on ajoute 3 parties d'acide sulfurique étendu de 5 parties d'eau, et on procède à la distillation. On fait passer les vapeurs d'eau aldéhydiques dans un tube rempli de chlorure de calcium et maintenu à 22° ; enfin, on les condense dans un flacon fortement refroidi.

On peut aussi se servir d'une grande cornue dans la tubulure de laquelle s'engage un tube effilé, comme l'indique la figure 1, et contenant seulement le bichromate alcalin ; on fait alors écouler régulièrement par le tube le mélange préparé à l'avance, d'alcool, d'eau et d'acide sulfurique (15 parties d'alcool, 60 parties d'eau, 20 parties d'acide). Il est bon aussi de mettre dans le flacon E de l'éther anhydre saturé d'ammoniaque.

Comme la réaction est très vive et donne lieu à un volume considérable de gaz et de vapeur, il faut se servir d'une grande cornue et ajouter le mélange alcoolique goutte à goutte, ou du moins très lentement, afin que la réaction ne s'effectue que sur une faible quantité de produits. A la fin de l'opération, on mélange le liquide du premier vase avec l'éther ammoniacal du second, de manière à précipiter tout l'aldéhyde à l'état d'aldéhydate d'ammoniaque. Enfin, lorsque l'on opère en grand, comme la solubilité de l'ammoniaque dans l'éther sec est très faible, il est nécessaire de faire passer un courant de gaz ammoniac sec dans l'éther pendant toute la durée de l'opération.

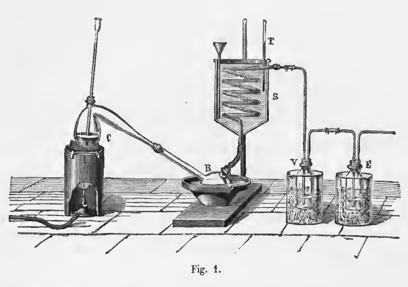


Fig. 1.

Si l'on veut simplifier l'appareil, on peut recueillir dans un récipient bien refroidi tout le produit qui distille, soumettre ensuite le mélange à la distillation fractionnée, dissoudre dans l'éther les portions les plus volatiles et saturer le tout d'ammoniaque gazeuse, comme dans le procédé de Liebig.

L'aldéhydate d'ammoniaque ainsi obtenu est séparé de la liqueur surnageante, lavé avec un peu d'éther anhydre et pressé dans du papier buvard. Il ne reste plus qu'à le composer avec précaution dans une cornue au moyen de l'acide sulfurique étendu et à condenser l'aldéhyde régénéré dans un mélange réfrigérant ; on le rectifie ensuite sur du chlorure de calcium.

Ce procédé donne environ 40 % d'aldéhydate d'ammoniaque pour 100 parties d'alcool (Stædeler).

PROPRIÉTÉS.

L'aldéhyde ordinaire est un liquide incolore, mobile, d'une odeur pénétrante ; sa densité à zéro est de 0,80551 (I. Pierre). Il bout à 20°,8 sous la pression normale (E. Kopp), à 22° sous la pression de 0,758,2 (I. Pierre).

Il est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme pâle, à la manière de l'alcool.

Lorsqu'il est pur, on peut le conserver indéfiniment à la température ordinaire, dans des flacons exactement remplis. Chauffé pendant une centaine d'heures, à la température de 160°, il donne de l'eau et un produit résineux dont la composition répond sensiblement à un mélange de carbures polymères de la formule $(C^4H^2)^n$, analogues ou identiques avec ceux qui dérivent de l'alcool acétylique et du glycol sous l'influence du chlorure de zinc; simultanément, une petite quantité d'alcool et d'acide acétique prennent naissance dans cette réaction :

$$2C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4.$$

Il ne se dégage aucun gaz pendant toute la durée de la chauffe (Berthelot).

Maintenu au rouge sombre pendant quelque temps, l'aldéhyde se dédouble en formène et en oxyde de carbone :

$$C^4H^4O^2 = C^2H^4 + C^2O^2,$$

gaz qui sont accompagnés de divers autres produits.

A la chaleur rouge il y a production d'acétylène et d'eau (Berthelot) :

$$C^4H^4O^2 = C^4H^2 + H^2O^2.$$

A l'air, il s'oxyde lentement et finit par se convertir en acide acétique. Le noir de platine favorise cette oxydation, qui est d'ailleurs rapide sous l'influence de tous les oxydants, comme l'acide azotique, l'acide chromique, le chlore, etc. Au rouge la combustion est complète : il se produit de l'eau et de l'acide carbonique.

L'aldéhyde fixe directement deux équivalents d'hydrogène pour régénérer l'alcool. Toutefois, cette fixation n'a pas lieu lorsque l'on emploie, comme source d'hydrogène, un mélange d'acide sulfurique et de zinc : il faut se servir d'amalgame de sodium et maintenir le liquide acide avec de l'acide chlorhydrique, pour éviter la résinification de l'aldéhyde (Wurtz). D'après Lorin, on arrive au même résultat en dissolvant de l'aldéhydate d'ammoniaque dans de l'ammoniaque aqueuse et en ajoutant de petits fragments de zinc, à une température de 35 à 40°; mais la quantité d'alcool obtenue dans ce dernier cas est faible, car elle ne représente guère que $\frac{1}{15}$ de la quantité théorique, ce qui tient aux réactions complexes qu'exercent l'hydrogène croissant et l'ammoniaque, soit sur l'aldéhyde, soit sur l'alcool formé.

L'action des halogènes sur l'aldéhyde est très importante ; elle sera exposée plus loin, ainsi que les corps qui en résultent.

Le perchlorure de phosphore transforme l'aldéhyde en un chlorure, $C^4H^4Cl^2$, corps isomérique avec la liqueur des Hollandais et identique avec l'éther chlorhydrique chloré (Beilstein) :

$$C^4H^4O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^4H^4Cl^2.$$

Avec le chlorobromure de phosphore, on obtient semblablement le bromure d'éthylidène, $C^4H^4Br^2$, corps peu stable qui est identique avec le bromure d'éthyle bromé (Paterno et Pisani).

Le protobromure, $PhBr^3$, fournit un liquide

$$C^8H^7BrO^4,$$

qui paraît être une combinaison d'aldéhyde et de l'aldéhyde bromé,

$$C^8H^7BrO^4 = (C^4H^4O^2 + C^4H^3BrO^2),$$

corps non distillable, transformable en acétate et en acide acétique, par l'éthylate de sodium. Lorsque l'on opère en tubes scellés, il se forme, entre autres produits, du bromure d'éthylène (Tawildarow).

D'après Wurtz et Frapoli, le perbromure de phosphore donne du bromure d'éthylidène. Il faut refroidir, car la réaction est violente et il se dégage des torrents d'acide bromhydrique.

Tawildarow a répété cette expérience, afin de vérifier si le produit principal est identique ou non avec l'éther bromhydrique bromé : il a obtenu, comme avec le protobromure, le composé

$$C^8H^7BrO^4,$$

corps peu stable, bouillant vers 135-145°, que l'eau décompose en partie et que les alcalis résinifient à la manière de l'aldéhyde :

$$2C^4H^4O^2 + PhBr^5 = PhBr^3 + HBr + C^8H^7BrO^4.$$

La réaction est donc différente de celle qui a été observée par Wurtz. Ce dérivé monobromé réagit sur l'éthylate de sodium en donnant de l'acétal et de l'acétate de sodium. C'est un corps analogue, en définitive, à celui que Wurtz a obtenu par l'action du chlore sur l'aldéhyde, et Maxwell Simpson en combinant l'aldéhyde avec le chlorure d'acétyle.

Au contact de la potasse, l'aldéhyde se résinifie ; en même temps il se produit du formiate de potassium et de l'acétate de potassium. En le dirigeant en vapeurs sur de la chaux sodée, dans un tube convenablement chauffé, il se dégage de l'hydrogène et le résidu est entièrement constitué par de l'acétate de potassium (Dumas et Stas) :

$$C^4H^4O^2 + KHO^2 = H^2 + C^4H^3KO^4.$$

Lorsque l'on ajoute à l'aldéhyde son volume d'alcool et que l'on introduit dans le mélange refroidi un excès d'une dissolution alcoolique de potasse caustique, puis que l'on chauffe après 24 heures, jusqu'à disparition d'odeur, on recueille une substance résineuse qui se comporte à la manière des corps de la série aromatique. En effet, chauffée avec de la limaille de zinc, elle fournit de l'éthylbenzine C^4H^4 $(C^{12}H^6)$, de l'éthyltoluène, $C^{18}H^{12}$, de la méthylnaphtaline, $C^{22}H^{10}$; avec l'acide nitrique concentré, de l'acide isophtalique, $C^{16}H^6O^8$, etc. (Ciamician).

L'ammoniaque s'unit à l'aldéhyde pour former une combinaison qui sera examinée plus loin.

Une solution ammoniacale réduit le nitrate d'argent à une douce chaleur et les parois vitreuses se recouvrent d'une couche miroitante d'argent métallique.

L'action des acides sur l'aldéhyde a été bien étudiée.

A la température de 280°, l'acide iodhydrique transforme l'aldéhyde en hydrure d'éthylène (Berthelot) :

$$C^4H^4O^2 + 2H^2 = C^4H^6 + H^2O^2.$$

L'acide sulfurique concentré et l'anhydride phosphorique en excès charbonnent l'aldéhyde et amènent sa destruction totale, tandis qu'une seule goutte d'acide sulfurique peut provoquer une polymérisation.

Lorsque l'on fait passer un courant rapide d'acide chlorhydrique sec dans de l'aldéhyde maintenu au voisinage de zéro, il se sépare de l'eau. La couche supérieure, distillée dans le vide, donne un produit que Lieben a décrit sous le nom d'*oxychlorure d'éthylène* et qui répond à la formule

$$C^8H^8Cl^2O^2,$$

c'est-à-dire à celle d'un éther bichloré,

$$C^8H^8Cl^2O^2 = C^4H^2Cl^2(C^4H^6O^2).$$

Il se forme en outre une petite quantité d'un liquide chloré plus complexe, passant vers 100°, ayant pour formule

$$C^{16}H^{12}Cl^2O^2,$$

et que l'eau transforme en aldéhyde crotonique.

2 kilogrammes d'aldéhyde fournissent 1kg,860 d'oxychlorure et seulement 50 grammes du second dérivé chloré (Hanriot).

Lorsque l'on abandonne pendant quelques jours de l'aldéhyde saturé de gaz chlorhydrique, on peut isoler par distillation de l'aldéhyde crotonique, de l'aldéhyde butylique chloré et un autre composé chloré,

$$C^{20}H^{18}Cl^2O^8,$$

dont les cristaux rhomboédriques fondent à 98°.

En abandonnant au repos un mélange d'aldéhyde et d'acide chlorhydrique en solution concentrée, il se forme de l'aldol $C^8H^8O^4$ (Wurtz) :

$$2C^4H^4O^2 = C^8H^8O^4.$$

Enfin, lorsque l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique en solution alcoolique, il y a formation d'éther monochloré :

$$C^4H^4O^2 + C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^3Cl(C^4H^6O^2) + H^2O^2.$$

L'acide sulfhydrique engendre le sulfaldéhyde et le thialdéhyde, corps qui seront examinés à part.

L'aldéhyde se combine à l'acide cyanhydrique anhydre, après un contact de 8 à 10 jours. Le produit distille vers 180-184°, mais en se dissociant partiellement. Traité par la potasse caustique, il fournit du cyanure, de l'ammoniaque et de la résine d'aldéhyde ; avec l'acide chlorhydrique concentré, il y a formation d'acide lactique et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Dans l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur un mélange d'aldéhydate

d'ammoniaque et de cyanure de potassium, il se produit un corps cristallisant en aiguilles, fusibles à 67-68°, répondant à la formule

$$C^{12}H^9Az^3.$$

Ce corps, chauffé en tubes scellés, avec un acide, fournit de l'aldéhyde, de l'acide cyanhydrique et de l'alanine (Ureck).

En examinant d'une façon générale les corps qui résultent de l'union des acides avec l'aldéhyde, on peut distinguer trois groupes de composés :

1er *groupe*. L'aldéhyde et l'acide s'unissent à équivalents égaux, avec séparation des éléments de l'eau, d'où résulte un composé stable qui ne se scinde pas sous la simple influence des agents d'hydratation.

Tel est le cas de l'*acide cinnamique*, $C^{18}H^8O^4$, dont Bertagnini a fait la synthèse au moyen de l'aldéhyde et du chlorure benzoïque :

$$C^4H^4O^2 + C^{14}H^5ClO^2 = HCl + C^{18}H^8O^4.$$

C'est en vertu du même mécanisme que l'acide sulfhydrique engendre directement l'*aldéhyde sulfuré*, $C^4H^4S^2$:

$$C^4H^4O^2 + S^2H^2 = H^2O^2 + C^4H^4S^2.$$

2e *groupe*. L'union se fait dans les mêmes rapports, mais sans élimination d'eau.

C'est ainsi que l'*acide lactique*, $C^6H^6O^6$, peut être considéré comme résultant de la combinaison intégrale de l'acide formique avec l'aldéhyde :

$$C^2H^2O^4 + C^4H^4O^2 = C^6H^6O^6.$$

Mais cette combinaison ne peut être effectuée que par voie indirecte : on combine l'aldéhyde avec l'acide cyanhydrique, ce qui fournit la *lactammine*, $C^6H^7AzO^4$; puis on élimine l'azote à l'état d'ammoniaque au moyen de l'acide nitreux :

$$C^6H^7AzO^4 + H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^6O^6.$$

D'ailleurs, en faisant réagir simultanément sur l'aldéhyde de l'acide cyanhydrique, de l'acide chlorhydrique et de l'eau, il y a formation d'acide lactique (Wislicenus) :

$$C^4H^4O^2 + C^2AzH + HCl + 2H^2O^2 = C^6H^6O^6 + AzH^4Cl.$$

3e *groupe*. Les autres composés se forment par l'union directe de deux équivalents d'acide et de son équivalent d'aldéhyde, avec élimination d'eau (Limpricht et Wicke, Geuther) :

$$2C^4H^4O^4 + C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^{12}H^{10}O^8.$$

Lorsque l'on veut obtenir ces combinaisons, il est préférable de se servir de l'acide anhydre ; on peut aussi opérer la double décomposition entre un sel d'argent et l'aldéhyde bichlorhydrique (chlorure d'éthylidène).

Les composés qui dérivent des oxacides, comme l'aldéhyde diacétique, cité plus haut, reproduisent facilement l'acide et l'aldéhyde générateurs, tandis que les dérivés chlorhydriques sont très stables.

On peut rapporter à ce type de combinaisons celles qui résultent de l'union de

l'aldéhyde avec les alcools : dissous dans l'alcool absolu, l'aldéhyde s'y combine avec dégagement de chaleur et formation d'*acétal* ou *aldéhyde dialcoolique :*

$$2C^4H^6O^2 + C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^{12}H^{14}O^4.$$

Harnitz-Harnitzky prétend que l'oxychlorure de carbone transforme l'aldéhyde en *chloracétène*, C^4H^5Cl, bouillant à 45° et se solidifiant vers zéro, isomère par conséquent avec l'éthylène chloré. C'est en s'appuyant sur cette réaction et sur le dérivé $C^8H^6O^2$, obtenu par Lieben en chauffant au bain-marie l'aldéhyde avec des solutions aqueuses et concentrées de certains sels neutres, que quelques chimistes ont fait de l'aldéhyde un *hydrate de vinyle*,

$$C^4H^3,HO^2,$$

le chloracétène étant un *chlorure de vinyle*,

$$C^4H^3,Cl,$$

et le corps de Lieben, de l'*oxyde de vinyle*,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ C^4H^3 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Mais Kékulé et Zincke ont démontré que le corps C^4H^5Cl n'existe pas, le produit bouillant vers 45° n'étant qu'un mélange de paraldéhyde et d'oxychlorure de carbone.

L'acide sulfurique agit d'ailleurs d'une manière analogue à l'oxychlorure : une seule goutte peut amener l'ébullition de l'aldéhyde et déterminer la formation d'une certaine quantité de paraldéhyde; à la distillation, le liquide passe bien au voisinage de 45°, mais le produit distillé est de l'aldéhyde presque pur.

Ainsi que la plupart des corps à fonction aldéhydique, l'aldéhyde se combine aux phénols en présence des acides minéraux, comme l'acide sulfurique. Avec le phénol ordinaire, il se produit une substance blanche, qui se dissout dans la potasse avec une coloration violette. En remplaçant l'aldéhyde par le paraldéhyde et en faisant intervenir le chlorure stannique, comme corps déshydratant, Fabinyi a obtenu le *diphénol-éthane*,

$$C^4H^4O^2 + 2C^{12}H^6O^2 = H^2O^2 + C^4H^2(C^{12}H^6O^2)^2,$$

corps cristallisé, fusible à 122° [1].

Avec le pyrogallol, il se produit un corps rouge, qui passe au violet par l'addition des alcalis (Bæyer).

L'aniline réagit sur l'aldéhyde en donnant l'*éthylidène-diphénylamine*,

$$C^{28}H^{16}Az^2,$$

et la *diéthylidène-diphénylamine*,

$$C^{32}H^{18}Az^2.$$

Avec l'éthylaniline, la toluidine, etc., on obtient des corps analogues.

Les aldéhydes se combinent aisément entre eux sous l'influence de la chaleur et

1. Deutsch, Chem .Gesellschaft, t. XI, p. 145.

en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, ce qui amène la synthèse de corps à fonction aldéhydique. Tel est le cas de l'aldéhyde cinnamique (Chiozza) :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{8}O^{2}.$$

L'aldéhyde étant un corps incomplet, on conçoit qu'il puisse s'unir à une multitude de substances diverses, lorsqu'on opère dans des conditions convenables. C'est ainsi que l'on peut préparer plusieurs dérivés azotés en prenant pour point de départ le cyanogène, l'acide cyanhydrique, l'acide cyanique, les amides, etc.

Une solution aqueuse d'aldéhyde, saturée d'acide cyanhydrique, laisse déposer des croûtes cristallines d'oxamide :

$$C^{4}Az^{2} + 2H^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}Az^{2}O^{4}.$$

L'eau mère, qui reste après la séparation de l'oxamide, se comporte comme une combinaison d'aldéhyde et d'oxamide; en effet, à l'ébullition, elle se décompose avec production d'aldéhyde qui distille, et d'oxamide qui reste comme résidu (Liebig).

D'après Berthelot et Péan de Saint-Gilles, lorsque l'on fait passer un courant de cyanogène à travers de l'aldéhyde brut, il se forme un abondant précipité blanc, analogue à l'oxamide, mais qui répond à la formule compliquée

$$C^{12}H^{10}Az^{4}O^{8}.$$

Ce corps, qui résulte de l'union des éléments du cyanogène, de l'aldéhyde et de l'eau, peut être considéré comme résultant de l'union de l'aldéhyde et de l'oxamide, moins une molécule d'eau :

$$C^{12}H^{10}Az^{4}O^{8} = C^{4}H^{4}O^{2} + 2C^{4}H^{4}Az^{2}O^{4} - H^{2}O^{2}.$$

Il est donc comparable aux combinaisons que l'aldéhyde engendre, soit avec les alcools, comme l'acétal :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + 2C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2}O^{2},$$

soit avec les acides :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + 2C^{4}H^{4}O^{4} - H^{2}O^{2}.$$

L'acide cyanhydrique aqueux et l'aldéhyde réagissent promptement, même à la température ordinaire ; le nitryle est détruit et il se dépose du paracyanogène (Strecker).

On a vu plus haut que l'acide anhydre se combine lentement avec l'aldéhyde. Après plusieurs jours de contact, il se forme une sorte de *cyanhydrate d'aldéhyde*, répondant à la formule

$$C^{2}AzH,C^{4}H^{4}O^{2}.$$

C'est un liquide sirupeux, incolore, soluble dans l'eau, à saveur âcre et amère, se dédoublant à la distillation en ses générateurs (A. Gautier).

En décomposant un mélange à parties égales d'aldéhyde-ammoniaque et d'acide cyanhydrique avec de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à réaction acide, il se sépare par le repos un corps huileux qui est l'*α-amidopropionitryle*, $C^{6}H^{6}Az^{2}$, corps qui se décompose rapidement en ammoniaque et en *α-imidopropionitryle*,

$C^{12}H^9Az^5$. En même temps, il se forme de l'*hydrocyanaldine*, $C^{18}H^{12}Az^4$, qui reste d'abord mélangée avec l'amidopropionitryle, pour passer ensuite à l'état de *parahydrocyanaldine* (Erlenmeyer et Passavant).

L'*hydrocyanaldine* se forme d'après l'équation suivante :

$$3(C^4H^4O^2AzH^3) + 3C^2AzH + 2HCl = C^{18}H^{12}Az^4 + 2AzH^4Cl + 3H^2O^2.$$

Elle se sépare en gros cristaux, fusibles à 115°, pouvant distiller sans décomposition. Elle est très peu soluble dans l'eau, et même dans l'alcool et dans le sulfure de carbone, très soluble dans l'acétone, difficilement dans l'éther.

Le *parahydrocyanaldine* s'obtient en chauffant au bain-marie un mélange à parties égales d'amidopropionitryle, d'imidopropionitryle et d'acide chlorhydrique :

$$C^6H^6Az^2 + C^{12}H^9Az^3 + HCl = C^{18}H^{12}Az^4 + AzH^4Cl.$$

Elle est sous forme de cristaux rhomboédriques, fusibles à 230-232°, sublimables sans décomposition, à peine solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, très solubles dans l'acétone (Erlenmeyor).

Dirigé dans de l'aldéhyde refroidi, l'acide cyanique engendre de la cyamélide, de l'aldéhydate d'ammoniaque et de l'acide trigénique.

Chauffé avec de l'aldéhyde, en tubes scellés, l'acétamide fournit un composé qui répond à la formule $C^{12}H^{12}Az^2O^4$; en atomes,

$$CH^3CH \left\{ \begin{array}{l} AzH,C^2H^3O \\ AzH,C^2H^3O \end{array} \right.$$

Ce corps prend donc naissance d'après une équation analogue aux précédentes, c'est-à-dire par la combinaison de deux molécules d'acétamide avec une molécule d'aldéhyde et élimination d'une molécule d'eau :

$$C^4H^4O^2 + 2C^4H^5AzO^2 = C^{12}H^{12}Az^2O^4 + H^2O^2.$$

Il cristallise en prismes volumineux, fusibles à 169°; il ne peut distiller sans décomposition (Tawildarow).

La cyanamide se dissout dans l'aldéhyde. En abandonnant le mélange à lui-même pendant 24 heures, à la température ordinaire, il se dépose peu à peu une masse résineuse, dont la solution alcoolique est précipitée par l'éther en flocons blancs. Ce corps nouveau est l'*aldéhyde-cyanamide*, répondant à la formule

$$C^{18}H^{14}Az^6O^2.$$

Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^4H^4O^2 + 3C^2H^2Az^2 = C^{18}H^{14}Az^6O^2 + 2H^2O^2.$$

Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme, la benzine et l'aniline. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose brusquement et fournit, à une température plus élevée, des matières huileuses non étudiées (Knop).

En résumé, l'aldéhyde se comporte comme une molécule incomplète qui s'unit

aisément à une foule de corps, s'oxyde, se réduit et peut servir d'intermédiaire dans un grand nombre de synthèses organiques.

Polymères de l'aldéhyde.

On a décrit jusqu'à quatre modifications polymériques de l'aldéhyde : l'acraldéhyde, l'élaldéhyde, le paraldéhyde et le métaldéhyde.

Geuther et Cartmel, puis Lieben, ont démontré que l'élaldéhyde est identique avec le paraldéhyde.

D'autre part, d'après Kékulé, l'acraldéhyde, signalé par Wurtz dans l'action du chlorure de zinc sur le glycol, n'est autre chose que l'aldéhyde crotonique, $C^8H^6O^2$. Il reste donc seulement deux modifications polymériques, qui ont été étudiées surtout par Kékulé et Zincke :

1° Le *paraldéhyde*, qui a été découvert par Weidenbusch ;

2° Le *métaldéhyde*, corps infusible et sublimable.

Sous le nom de *polyaldéhyde*, on a signalé un corps qui dérive de l'aldol soumis à l'action de la chaleur. C'est un liquide encore peu connu, qui bout à 280-285°, et à 170° sous la pression de 20mm (Wurtz).

La condensation de l'aldéhyde pur ne s'opère jamais spontanément, mais elle s'effectue avec une singulière facilité sous l'influence d'une foule d'agents, même agissant à faible dose, comme l'oxychlorure sec de phosphore, le chlorure de zinc, l'acide chlorhydrique, etc.

Le métaldéhyde se forme de préférence à froid, à basse température, le paraldéhyde à la température ordinaire ou sous l'influence de la chaleur.

Ces deux polymères ne sont pas noircis par les alcalis ; avec le perchlorure de phosphore, ils se comportent comme leur générateur, c'est-à-dire fournissent du chlorure d'éthylidène ; enfin, l'acide chlorhydrique agit sur eux comme sur l'aldéhyde ordinaire.

PARALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^4O^2)^3 = C^{12}H^{12}O^6$
Atom. . . . . $(C^2H^4O)^3 = C^6H^6O^3$.

Syn. : *Élaldéhyde.*

Des traces de gaz phosgène, d'acide chlorhydrique, d'acide sulfureux transforment l'aldéhyde en paraldéhyde, avec dégagement de chaleur ; une goutte d'acide sulfurique agit encore plus énergiquement, et le chlorure de zinc se comporte de la même manière que l'acide chlorhydrique (Kékulé et Zincke). La transformation peut être presque complète. La séparation s'effectue aisément par congélation et par décantation de la partie restée liquide ; il ne reste plus qu'à procéder à une rectification pour terminer la purification.

Le paraldéhyde prend encore naissance lorsque l'on verse de l'aldéhyde sur du

chlorure de zinc chauffé, mais il est alors accompagné d'aldéhyde crotonique, d'éthylène, de propylène, etc.

Il est préférable de laisser en repos de l'aldéhyde saturé d'acide sulfureux ou de cyanogène; ou encore de chauffer à 100° l'aldéhyde avec le chlorure d'éthyle. Le cyanogène gazeux, par exemple, est absorbé abondamment à basse température; après saturation, on abandonne le tout dans un tube scellé, à la température ordinaire : la polymérisation a lieu, alors que le cyanogène ne subit pas d'altération notable.

Le paraldéhyde est un liquide fluide et limpide, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre. A 15°, sa densité est de 0,998; il se solidifie à + 10°; il bout à 124° (Kékulé), à 123°,2-123°,5 sous la pression de 0,744 (Bruhl). La présence d'une très petite quantité d'eau abaisse le point de fusion, et celle d'un peu d'aldéhyde le point d'ébullition.

La densité de vapeur a été trouvée égale à 4,583; elle répond à de l'aldéhyde tricondensé, ce qui conduit à la formule

$$3(C^4H^4O^2).$$

100 vol. d'eau en dissolvent 12 vol. à 15°. Chose curieuse, il est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, de telle sorte qu'une solution saturée à froid se sépare dès qu'on la chauffe ; à 30°, le soluté se trouble, et à 100° la moitié environ du polymère devient libre.

A la distillation, le paraldéhyde reproduit partiellement son générateur; en présence de l'acide sulfurique, la transformation est complète (Weidenbusch). L'acide chlorhydrique se comporte de la même manière.

Chauffé avec de l'anhydride acétique, à 160°, il forme la même combinaison que l'aldéhyde ordinaire. L'ammoniaque est sans action, même à 100° (Geuther).

Lorsque l'on chauffe l'acide malonique à 100°, sous une augmentation de 300mm de mercure, avec deux molécules de paraldéhyde et son poids d'anhydride acétique, il se dégage de l'acide carbonique et l'on obtient, par distillation fractionnée, de l'acide crotonique distillant à 178-184°; puis, à 270-290°, une huile épaisse qui se concrète par le refroidissement et qui n'est autre chose que l'anhydride de l'acide éthylidène-diacétique.

En opérant en présence d'un excès d'anhydride acétique, il se forme surtout du diacétate d'éthylidène ; on obtient, au contraire, beaucoup d'acide crotonique en remplaçant l'anhydride par l'acide acétique cristallisable. Les mêmes produits ne se forment qu'en petite quantité lorsque l'on chauffe, en tubes scellés, l'aldéhyde ordinaire avec une solution aqueuse d'acide malonique (Komnenos).

Lorsque l'on chauffe à 170° le malonate d'éthyle avec un excès de paraldéhyde et de l'anhydride acétique, on obtient à la distillation, comme produit principal, un corps passant vers 220° et qui constitue l'éther de l'*acide éthylidène malonique* (Crismer). Le rendement est plus satisfaisant en remplaçant le paraldéhyde par l'aldéhyde (Komnenos).

Lieben a envisagé le paraldéhyde comme un *éthylo-acétate d'éthylidène :*

$$C^{12}H^{12}O^6 = C^4H^4 \begin{cases} O^2C^4H^5 \\ O^2C^4H^3O^2, \end{cases}$$

C'est-à-dire comme une combinaison d'aldéhyde, d'alcool et d'acide acétique, moins une molécule d'eau :

$$C^4H^4O^2 + C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^6.$$

Kékulé et Zincke ont proposé la formule atomique suivante :

$$C^6H^{12}O^3 = O \left\langle \begin{matrix} CH(CH)^3O \\ CH(CH^3)O \end{matrix} \right\rangle CH - CH^3.$$

MÉTALDÉHYDE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{matrix} \text{Équiv.} \; . \; . \; . \; . & (C^4H^4O^2)^n \\ \text{Atom.} \; . \; . \; . \; . & (C^2H^4O)^n. \end{matrix} \right.$$

Ce corps prend naissance sous les mêmes influences que le précédent, c'est-à-dire au contact des mêmes agents modificateurs, comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, le phosgène, l'acide sulfurique étendu, etc.; mais il est nécessaire d'opérer à une basse température et de prolonger le contact au-dessous de zéro pendant quelque temps. Toutefois, de petites quantités de chlorure de calcium ou de chlorure zincique peuvent provoquer cette transformation, dès la température ordinaire. Seulement, à l'inverse de ce qui a lieu précédemment, ce n'est jamais qu'une faible proportion d'aldéhyde qui se transforme en métaldéhyde et il peut arriver même, si la température s'élève, que la portion déjà formée disparaisse.

En présence du chlorure de calcium, le métaldéhyde se dépose parfois en prismes volumineux et transparents. Le plus souvent, il se présente en fines aiguilles prismatiques, par exemple, lorsque l'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans l'aldéhyde et que l'on abandonne le soluté dans un mélange réfrigérant.

Le métaldéhyde est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone; les solutions chaudes le laissent déposer par le refroidissement en fines aiguilles, quelquefois assez longues.

Chauffé brusquement, il se sublime en flocons blancs, formés d'aiguilles entrelacées; la sublimation commence même au voisinage de 100°, mais elle ne s'effectue encore qu'avec lenteur à 112-115°. Dans cette opération, il y a toujours régénération d'un peu d'aldéhyde. Enfin, la transformation est complète, au bout de quelques heures, lorsque l'on opère en vase clos à cette dernière température. Il en est de même par distillation, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Avec le gaz phosgène, ou l'acide chlorhydrique, il se forme un mélange d'aldéhyde et de paraldéhyde.

Avec le perchlorure de phosphore, on obtient du chlorure d'éthylidène, $C^4H^4Cl^2$.

Le poids moléculaire du métaldéhyde, sans doute plus élevé que celui du paraldéhyde, est inconnu.

DÉRIVÉS DE L'ALDÉHYDE.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

L'action directe du chlore sur l'aldéhyde a été étudiée par Wurtz, par Kraemer et Pinner.

Lorsque l'on introduit un petit tube contenant de l'aldéhyde pur dans un petit ballon rempli de chlore, la réaction se manifeste immédiatement, le liquide peut même entrer en ébullition et, au bout de quelques heures, le ballon est décoloré. Soumis à la distillation, le liquide commence à bouillir vers 50°, puis le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 200°. On peut isoler par distillation fractionnée deux produits :

1° Du *chlorure acétique*, corps que l'eau dédouble en acide acétique et en acide chlorhydrique ;

2° Un liquide bouillant à 120°, l'*acétyl-aldéhyde*, ayant pour formule,

$$C^8H^7ClO^4,$$

corps devant être considéré comme une combinaison de chlorure acétique et d'aldéhyde (Wurtz).

D'après Kræmer et Pinner, lorsque l'on dirige un courant lent de chlore sec à travers de l'aldéhyde contenu dans un ballon fortement refroidi et muni d'un réfrigérant ascendant, il se dépose d'abord une notable quantité de métaldéhyde, laquelle ne tarde pas à disparaître ; bientôt le liquide se trouble et il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance, ne contenant pas trace de chlore.

Le mélange s'épaissit peu à peu ; on le chauffe alors au bain-marie bouillant pour épuiser l'action du chlore. Après refroidissement, on obtient une masse à peine liquide, dont le poids est environ double de celui de l'aldéhyde employé, et qui est accompagné d'une couche fluide et plus légère ; celle-ci n'est autre chose qu'une solution aqueuse et concentrée d'acide chlorhydrique, tenant en dissolution une petite quantité du produit principal. En soumettant ce dernier à la distillation, on ne parvient pas à isoler le chlorure d'acétyle, et la plus grande partie passe entre 160 et 180°; à 200°, la distillation est terminée. Il reste dans la cornue un peu de matière charbonneuse, ce qui semble indiquer que les corps formés ne sont pas tous volatils sans décomposition.

Le produit principal de la réaction est un nouveau chloral, le *chloral crotonique*, résultant de deux réactions secondaires et successives :

1° Transformation de l'aldéhyde ordinaire en aldéhyde crotonique,

$$2C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^8H^6O^2;$$

2° Transformation par le chlore de l'aldéhyde crotonique en chloral :

$$C^8H^6O^2 + 3Cl^2 = 3HCl + C^8H^3Cl^3O^2.$$

D'après cela, le chloral crotonique résulterait d'une action secondaire exercée par l'acide chlorhydrique, lequel détermine la duplication de la formule aldéhydique avec perte d'une molécule d'eau.

Pour vérifier cette conjecture et éviter cette action secondaire, Pinner a soumis l'aldéhyde aqueux à l'action du chlore, en présence de fragments de marbre; dans ces nouvelles conditions, il se forme du chloral, mais point de chloral crotonique :

$$C^4H^4O^2 + 3Cl^2 = 3HCl + C^4HCl^3O^2.$$

Toutefois le rendement est peu considérable, par suite de l'action oxydante que le chlore exerce en présence de l'eau. On verra plus loin que la saturation n'est pas nécessaire pour qu'il y ait formation d'aldéhyde trichloré.

Kræmer et Pinner ayant contesté les résultats obtenus par Wurtz, celui-ci a repris ses anciennes expériences et a pu en maintenir l'exactitude. Il n'y a du reste rien là de contradictoire, puisque les conditions dans lesquelles on a successivement opéré sont essentiellement différentes : dans le premier cas, on fait réagir le chlore sur un excès d'aldéhyde; soit pur, soit mélangé à du chlorure de carbone pour modérer la réaction, le tout étant exposé à la lumière diffuse et maintenu à la température ordinaire; dans la seconde, on épuise l'action du gaz sur l'aldéhyde, d'abord à froid, puis à chaud. Il n'est donc pas étonnant que le produit épais qui résulte de cette dernière opération ne contienne pas de chlorure acétique, puisque celui-ci est attaqué par le chlore et décomposé par l'eau qui prend naissance simultanément.

Toutefois, la proportion de chlorure acétique formé est toujours faible, même à la lumière diffuse; car, à mesure qu'il se produit, il tend à se combiner avec une autre portion d'aldéhyde pour engendrer le composé $C^8H^7ClO^4$, que Kræmer et Pinner ont considéré à tort comme une combinaison d'aldéhyde et d'aldéhyde monochroré; car, d'une part, l'eau dédouble cette combinaison en acide chlorhydrique, acide acétique et eau; d'autre part, Maxwell Simpson l'a reproduite par la combinaison directe du chlorure d'acétyle avec l'aldéhyde.

A côté du chlorure acétique, ainsi que de ses dérivés chlorés, corps qui doit être définitivement considéré comme un produit direct de l'action du chlore sur l'aldéhyde, viennent se placer des isomères que l'on doit considérer comme dérivant directement de l'aldéhyde par substitution chlorée, au lieu de dériver de l'acide acétique par substitution chlorhydrique; ils ne sont pas décomposés par l'eau, mais se changent en acides acétiques chlorés par les oxydants, suivant le même mécanisme qui transforme l'aldéhyde lui-même en acide acétique.

On peut d'ailleurs concevoir, avec M. Berthelot, l'existence de ces deux séries isomériques en envisageant l'aldéhyde comme un dérivé de deux molécules de formène, l'une ayant engendré de l'aldéhyde méthylique, lequel s'est substitué à l'hydrogène dans l'autre molécule :

$$C^2H^2(H^2) \quad \ldots\ldots\ldots \quad C^2H^2(C^2H^2O^2).$$

Le chlore engendrera deux isomères, suivant qu'il se portera sur l'une ou l'autre des deux molécules génératrices :

Aldéhyde monochloré. . . . . $C^2HCl(C^2H^2O^2)$
Chlorure acétique. . . . . $C^2H^2(C^2HClO^2)$.

On peut aussi, dans la théorie atomique, exprimer cette isomérie au moyen de formules rationnelles, appelées improprement formules de constitution. En effet, l'aldéhyde étant

$$C^2H^4O^2 = CH^3COH,$$

la substitution chlorée peut porter soit sur le groupe aldéhydique COH, ce qui donne du chlorure acétique ou chlorure d'acétyle,

$$CH^3\text{-}COCl,$$

soit sur l'hydrogène du radical méthyle, ce qui fournit les *vrais aldéhydes chlorés*, dont les principaux représentants sont *les chlorals;* soit enfin simultanément sur l'hydrogène aldéhydique et sur l'hydrogène du radical, ce qui engendre des chlorures d'acétyle chlorés, comme l'aldéhyde perchloré de Malaguti,

$$C^2Cl^4O = CCl^3 - COCl.$$

En résumé, le chlore en agissant sur l'aldéhyde peut donner par substitution les corps suivants,

$$C^4H^3ClO^2$$
$$C^4H^2Cl^2O^2$$
$$C^4HCl^3O^2$$
$$C^4Cl^4O^2.$$

On obtient ainsi deux séries isomériques :

1° Les corps de la première série se dédoublent aisément par l'eau en acide chlorhydrique et en acide acétique ou en acides acétiques chlorés, renfermant un équivalent de chlore en moins que leur générateur.

Ce sont de vraies combinaisons de l'acide chlorhydrique avec l'acide acétique ou les acides acétiques chlorés, autrement dit *des chlorures acides.*

2° Les dérivés appartenant à la seconde série ne sont pas décomposés par l'eau, et les agents oxydants les transforment en acides acétiques chlorés, suivant le même mécanisme qui change l'aldéhyde en acide acétique :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4$$
$$C^4H^3O^2.Cl + O^2 = C^5H^3ClO^4$$
$$C^4HCl^3O^2 + O^2 = C^4HCl^3O^4.$$

Ce sont les véritables *aldéhydes chlorés*, correspondants aux divers acides acétiques chlorés dont ils dérivent par perte d'oxygène :

$$C^4H^3ClO^4 - O^2 = C^4H^3ClO^2.$$

Le chlorure acétique et ses congénères, au contraire, ne sont pas oxydables de la même manière.

ALDÉHYDE MONOCHLORÉ.

Formules { Équiv. . . . $C^4H^3ClO^2 = C^2HCl(C^2H^2O^2)$
Atom. . . . $C^2H^3ClO = C^2H^2Cl\text{-}COH$.

Syn. : *Aldéhyde chloracétique. — Hydrure d'acétyle monochloré.*

En vue d'obtenir la dichlorhydrine de l'éthylglycérine, Glinsky et Saykzeff ont fait passer l'éthylène monochloré à travers une solution d'acide hypochloreux, contenant un excès d'oxyde de mercure, ce qui répond théoriquement à l'équation suivante :

$$C^4H^3Cl + ClOHO = C^4H^4Cl^2O^2 = C^4H^2O^2(HCl)^2.$$

La réaction est énergique, car le gaz est absorbé avec un vif dégagement de chaleur. L'opération est terminée lorsque l'oxyde de mercure est transformé en calomel, dont une partie d'ailleurs reste à l'état de dissolution. Pour enlever cette partie dissoute, ou mieux à l'état de combinaison, on traite le liquide par un courant d'acide sulfhydrique, puis par le carbonate de soude, on sature par du chlorure de sodium et on épuise au moyen de l'éther. Ce dernier véhicule, à l'évaporation spontanée, fournit un liquide épais, irritant, astringent et caustique : c'est l'*aldéhyde monochloré brut.*

L'acide hypochloreux et l'éthylène chloré n'engendrent que l'aldéhyde monochloré et ses polymères, sans fournir trace de chlorhydrine éthylique.

Il est à noter que l'aldéhyde chloré n'est pas à l'état libre dans le liquide épais qui constitue le produit de la réaction, mais qu'il s'y trouve à l'état de combinaison avec le calomel :

$$C^4H^3ClO^2 + 2Hg^2Cl.$$

La dissolution aqueuse abandonne cette combinaison en croûtes cristallines, lentement décomposables par l'eau et instantanément par l'acide sulfhydrique.

L'aldéhyde monochloré est un corps instable, qui s'oxyde à l'air en donnant de l'acide monochloracétique.

A la manière du chloral, il se combine à l'eau pour former un corps cristallisé,

$$2C^4H^3ClO^2 + H^2O^2,$$

hydrate que l'on peut préparer ainsi qu'il suit :

Au produit aqueux qui résulte de la réaction de l'éthylène monochloré sur l'acide hypochloreux, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on distille ; les premières portions qui passent à la distillation sont vivement agitées avec un soluté concentré de bisulfite de sodium ; on sépare la partie insoluble. Par concentration, on obtient une masse cristalline, feuilletée, que l'on dessèche à 110-120°, avant de la chauffer jusqu'à 160° ; à cette dernière température, il passe un liquide qui est l'aldéhyde monochloré brut ; en même temps, il se dégage de l'acide sulfureux, puis finalement du soufre et de l'acide sulfhydrique. Le liquide est purifié par distillation au bain-marie, de manière à recueillir ce qui passe entre 85° et 90°. Cette portion qui

se solidifie complètement en présence du chlorure de calcium, est l'hydrate d'aldéhyde chloracétique (Glinsky).

On obtient de plus grandes quantités de cet hydrate en utilisant la deuxième portion du produit distillé. On y ajoute du sulfate de soude sec, on agite le tout avec de l'éther, on évapore celui-ci et on rectifie le résidu. On sépare ce qui distille de 85° à 95° et de 95° à 100°, ce qui passe au-dessus de 100° ne possédant pas un point d'ébullition constant. Les deux premières portions se solidifient au contact du chlorure de calcium, mais surtout la première. Quant aux produits qui passent à une température élevée, ils paraissent être surtout constitués par des polymères de l'aldéhyde monochloré.

L'hydrate d'aldéhyde monochloré ne présente pas de point de fusion constant. Avec de beaux cristaux, Glinsky a trouvé 74-75°. Il s'altère à l'air et se volatilise en partie ; en solution étendue, il exhale une odeur de pommes gâtées ; en solution concentrée, il est irritant et même caustique. Sa saveur est forte et sucrée. Il réduit l'azotate d'argent ammoniacal, se combine aux bisulfites alcalins et probablement aussi au chlorure de calcium. Sa combinaison avec le bisulfite de sodium, cristallisée dans l'alcool, a pour formule

$$(C^4H^3ClO^2 + S^2NaHO^6)^2H^2O^2.$$

Récemment, Natterer a préparé l'aldéhyde monochloré en attaquant le monochloracétal par les acides.

Avec l'acide sulfurique concentré, il se forme un liquide noir, visqueux, impossible à purifier. L'acide sulfurique étendu, l'acide acétique cristallisable, l'anhydride acétique, l'acide butyrique normal, donnent bien le corps cherché, mais il est accompagné de produits accessoires dont la séparation est difficile. Il est préférable de recourir à l'emploi de l'acide oxalique.

A cet effet, on chauffe au bain de paraffine, dans un courant d'acide carbonique, un mélange équimoléculaire de monochloracétal et d'acide oxalique sec ; il passe vers 100-150° un liquide épais, le résidu étant constitué par de l'oxalate d'éthyle presque pur. On purifie par distillation fractionnée le produit distillé, de manière à recueillir ce qui passe à 87-91°. C'est un liquide épais, d'une odeur vive et pénétrante, retenant encore une petite quantité d'alcool et de monochloracétal. Si l'opération a été bien conduite, il ne tarde pas à se prendre en cristaux clinorhombiques, qui constituent un hydrate ayant pour formule

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2.$$

Cet hydrate est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il fond vers 45° en passant par l'état pâteux ; il bout sans altération à 85°,5, sous la pression de 0,758. Il se combine à froid au chlorure d'acétyle, pour donner un liquide plus lourd que l'eau, insoluble dans ce liquide, ayant pour formule,

$$C^4H^3ClO^2.C^4H^3O^2Cl.$$

Cette combinaison distille vers 165°, mais en se décomposant partiellement.

L'hydrate d'aldéhyde monochloré se combine au bisulfite de sodium, avec dégagement de chaleur ; il en résulte un corps cristallisé en tables hexagonales,

$$C^4H^3ClO^2(S^2NaHO^6).2H^2O^2,$$

qui perd ses deux molécules d'eau dans le vide et qui cristallise dans l'alcool sous forme d'une poudre blanche ne retenant plus qu'une demi-molécule d'eau.

L'aldéhyde monochloré se dissout dans l'acide azotique concentré, avec abaissement de température ; expose-t-on ce soluté au soleil, il s'établit une réaction tumultueuse, avec dégagement de vapeurs nitreuses. Dans l'obscurité, la réaction se fait avec lenteur ; en distillant au bout de 5 à 6 jours, on recueille vers 140° de l'acide monochloracétique, fusible à 52°.

L'aldéhyde monochloré anhydre s'obtient en dirigeant les vapeurs de l'hydrate sur du chlorure de calcium chauffé à 100° ; c'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur piquante, bouillant à 85-85°,5 sous la pression de 0,748 (Natterer).

Abandonné à lui-même en vase clos, l'aldéhyde monochloré se polymérise, la température s'élève et on obtient finalement une masse porcelanée, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Ce polymère ne fond pas, mais vers 100°, il reproduit son générateur.

On observe la formation d'un autre polymère dans les conditions suivantes : Lorsque l'on refroidit, dans un mélange de glace et de sel marin, l'hydrate de monochloraldéhyde additionné de la moitié de son volume d'acide sulfurique concentré, il y a dissolution, puis au bout de quelques instants, il se sépare une huile épaisse qui se fond rapidement en cristaux orthorhombiques, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud. Il fond à 87-87°,5 en repassant à l'état d'aldéhyde monochloré (Natterer).

A la température de 100°, et en présence d'une trace d'acide sulfurique, l'hydrate d'aldéhyde monochloré donne un produit de condensation qui n'est autre chose que l'aldéhyde $\alpha\gamma$-dichlorocrotonique, $C^8H^4Cl^2O^2$ (Voir Aldéhyde crotonique), doucement, etc.

En chauffant doucement l'aldéhyde monochloré avec un soluté d'iodure de potassium, puis agitant le tout avec de l'éther, on obtient l'*aldéhyde monoiodé*, liquide brun qui s'épaissit peu à peu à l'air et ne peut être distillé sans décomposition ; son soluté aqueux s'altère déjà à la température ordinaire. L'acide azotique le transforme en *acide monoiodacétique*.

En remplaçant l'iodure de potassium par le cyanure de potassium, Glinsky a obtenu l'*aldéhyde cyané*

$$C^4H^3CyO^2 = C^6H^3AzO^2,$$

liquide jaunâtre, facilement décomposable à l'humidité ou même en solution éthérée. Il se décompose à la distillation et ne se combine pas aux bisulfites alcalins. L'acide nitrique le transforme en acide cyanacétique.

CHLORURE ACÉTIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^4H^3O^2.Cl = C^2H^2(C^2HClO^2)$
Atom . . . . $C^2H^3O.Cl = CH^3.COCl$.

Syn. : *Chlorure d'acétyle.*

Il a été découvert par Gerhardt en 1852 [1].

On a vu plus haut qu'il prend naissance dans l'action directe du chlore sur l'aldéhyde.

On le prépare en faisant arriver dans une cornue tubulée de l'oxychlorure de phosphore sur de l'acétate de potasse fondu et pulvérisé. L'oxychlorure est introduit par un tube effilé et doit tomber goutte à goutte; car la réaction est vive et le mélange s'échauffe assez pour que l'opération se termine d'elle-même. Il est bon de refroidir le récipient où l'on recueille le produit de la distillation.

On rectifie le produit une ou deux fois sur de l'acétate de potassium légèrement chauffé, afin de le débarrasser de l'oxychlorure qui l'accompagne; finalement, on le rectifie, de manière à isoler ce qui passe à 55°. Il ne faut pas trop multiplier les rectifications sur le sel alcalin, car, à chaque opération, une certaine quantité du produit passe à l'état d'anhydride acétique. On s'assure d'ailleurs que le liquide rectifié ne renferme plus d'oxychlorure en le dissolvant dans l'eau, sursaturant par l'ammoniaque et ajoutant du phosphate de magnésie: il ne doit pas se former par agitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

La réaction qui donne naissance au chlorure acétique est la suivante :

$$3\,C^4H^3KO^4 + PhCl^3O^2 = PhK^3O^8 + 3C^4H^3O^2.Cl.$$

On peut remplacer l'oxychlorure par le protochlorure, $PhCl^3$; mais alors il passe à la distillation une matière cristalline, déliquescente, qui se dépose en partie au bout de quelques jours et qui n'est pas volatile sans décomposition. Elle se charbonne par la chaleur, dégage une odeur phosphorée et paraît être une combinaison de chlorure phosphoreux avec le chlorure d'acétyle.

Le protochlorure de phosphore peut être utilisé; seulement, dans ce cas, la réaction est violente et difficile à régler.

On prépare facilement le chlorure acétique en faisant réagir le protochlorure de phosphore sur l'acide acétique cristallisable : à 7 parties de chlorure, on ajoute peu à peu et en agitant 9 parties d'acide; la réaction se fait spontanément. Lorsqu'elle est terminée, on décante la couche supérieure et on la rectifie sur de l'acétate de potassium sec, bien pulvérisé. La couche inférieure, que l'on rejette, est de l'acide phosphoreux, mélangé d'acide métylpyrophosphoreux.

Enfin, le chlorure acétique prend naissance, en petite quantité, dans la réaction du gaz chlorhydrique sec sur un mélange d'acide acétique cristallisable et d'anhydride phosphorique (Friedel).

1. C. R., t. XXXIV, 755; — Ann. Ch. et Phys., t. XXXVII, 295, 3e s.

Le chlorure acétique est un liquide incolore, mobile, très réfringent, plus dense que l'eau, fumant légèrement à l'air humide. Son odeur, qui est suffocante, rappelle à la fois celle des acides acétique et chlorhydrique ; ses vapeurs provoquent le larmoiement.

Il bout à 55°; sa densité à 11° est égale à 1,125.

Il est apte à réagir sur une foule de corps, d'où résultent des réactions nombreuses et intéressantes.

Additionné de quelques gouttes d'eau, il s'y combine en produisant une sorte d'explosion. Versé au contraire goutte à goutte dans ce liquide, il gagne le fond, se dissout en pétillant au sein du liquide; il disparaît totalement et se résout alors en acide acétique et en acide chlorhydrique :

$$C^4H^3O^2Cl + H^2O^2 = HCl + C^4H^4O^4.$$

Au contact de l'alcool, il donne de l'acide chlorhydrique et de l'éther acétique :

$$C^4H^3O^2Cl + C^4H^4(H^2O^2) = HCl + C^4H^4(C^4H^4O^4).$$

Avec l'ammoniaque, il engendre de l'acétamide :

$$C^4H^3O^2Cl + AzH^3 = HCl + C^4H^3O^2.AzH^2.$$

Avec l'aniline, de l'acétanilide :

$$C^4H^3O^2.Cl + C^{12}H^7Az = HCl + C^4H^3O^2.C^{12}H^6Az.$$

En réagissant sur les acétates, il se transforme en acide acétique anhydre :

$$C^4H^3O^2.Cl + C^4H^3NaO^4 = NaCl + C^4H^2O^2(C^4H^4O^4).$$

Le chlorure acétique faisant la double décomposition avec les alcools, les phénols, les acides, les amides, etc., on a mis à profit cette réaction pour fixer l'atomicité des alcools, des phénols, des acides, etc.

Par exemple, le glycol

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$$

est transformé d'abord par le chlorure acétique en glycol monoacétique

$$C^4H^2(C^4H^4O^4)(H^2O^2),$$

puis en glycol diacétique

$$C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4),$$

éprouvant ainsi deux fois la réaction qui n'a lieu qu'une fois avec un alcool monoatomique.

On peut même obtenir un éther mixte, le glycol acétochlorhydrique, lorsque l'on opère en vase clos (Lourenço) :

$$C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4).$$

L'acide tartrique est tétratomique, car son éther neutre peut encore réagir sur deux molécules de chlorure acétique (Wislicenus), etc.

Le chlorure acétique est violemment attaqué par l'amalgame de sodium : il y a

production de matières résineuses. Toutefois, lorsqu'il est dilué au préalable dans de l'acide acétique cristallisable, il y a régénération d'alcool (Saytzeff) :

$$C^4H^3O^2Cl + 2H^2 = HCl + C^4H^6O^2.$$

Chauffé légèrement en vase clos avec du zinc métallique, il donne du chlorure de zinc et une matière brune, goudronneuse, en même temps qu'il se développe une odeur éthérée particulière. L'action du zinc sur le chlorure d'acétyle a été examinée à nouveau par Tomasi et Quenneville : ils ont pu retirer de la masse brune un produit de condensation, l'*acétylide*. C'est une poudre d'un rouge brun, amorphe, soluble dans l'alcool, l'éther, les acides chlorhydrique et nitrique, l'anhydride acétique, etc. Son analyse a conduit à la formule $C^{16}H^9O^4$ ou mieux $C^{32}H^{18}O^8$. L'équation suivante paraît rendre compte de la formation de l'acétylide :

$$10C^4H^3ClO^2 + 5Zn^2 = 10ZnCl + 2H^2O^2 + 2C^4H^4O^4 + C^{32}H^{18}O^8.$$

Avec les radicaux organo-métalliques, la réaction est nette. Le zinc-méthyle, par exemple, fournit de l'acétone (Freund) :

$$2C^4H^3O^2Cl + Zn^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right. = 2ZnCl + 2C^6H^6O^2.$$

Un mélange de chlorure et d'aldéhyde benzoïque, chauffé en tubes scellés à 120 degrés, pendant 7 à 8 heures, engendre de l'acide cinnamique (Bertagnini) :

$$C^4H^3O^2Cl + C^{14}H^6O^2 = HCl + C^{18}H^8O^4.$$

Avec l'aldéhyde acétique, la réaction est différente : il se forme un composé, $C^8H^7ClO^4$, lequel n'est autre chose que celui qui a été obtenu par Wurtz, dans l'action directe du chlore sur l'aldéhyde (Maxwell Simpson).

Avec l'hydrure de salicyle, on obtient l'*acétosalicyle*

$$C^{18}H^8O^6,$$

corps isomère avec l'acide coumarique (Cahours). Chauffé à 100°, en tubes scellés, avec de l'acide phosphoreux hydraté, il engendre de l'acide acétopyrophosphoreux (Menschutkine) ; il attaque l'épichlorhydrine avec production d'acétodichlorhydrine (Truchot).

Il réagit vivement sur le sulfure de plomb ; on peut ensuite séparer par distillation un liquide incolore, d'une odeur désagréable rappelant celle de l'urine de chat, et qui est vraisemblablement le sulfure d'acétyle.

Lorsque l'on dissout 5 parties d'acide oxalique sublimé dans 12 parties de chlorure acétique, à une température de 50 à 60°, il se dégage de l'acide chlorhydrique, le liquide clair renfermant alors de l'acide benzoïque, du chlorure de benzoyle et une quantité presque théorique d'anhydride benzoïque (Anschütz).

Avec le sulfhydrate de potassium et le sulfure de potassium, on obtient de l'acide et de l'anhydride thiacétiques.

Chauffé à 100°, en tubes clos, avec du cyanure d'argent, il donne du *cyanure d'acétyle*

$$C^4H^3O^2,C^2Az;$$

corps bouillant à 93°, que l'eau décompose lentement en acide cyanhydrique et en acide acétique.

L'azotate d'argent détermine une réaction complexe : il se dégage du chlore, du peroxyde d'azote, de l'anhydride acétique et il se dépose du chlorure d'argent :

$$2C^4H^3O^2.Cl = AzO^6Ag = AgCl + Cl + AzO^4 + C^4H^3O^2(C^4H^3O^4).$$

L'azotite de potassium produit du chlorure de potassium, du chlorure d'azotyle et de l'anhydride acétique (Amstrong) :

$$2C^4H^3O^2.Cl + AzO^4K = AzO^2Cl\,KCl + C^4H^3O^2\ (C^4H^3O^4).$$

Le chlorure acétique réagit sur les éthers carbamiques comme sur les acides. C'est ainsi qu'avec l'uréthane, il fournit l'*acétyle uréthane;* avec l'oxaméthane, le dérivé acétylé correspondant (Kretzschmar et Salomon), etc.

Chauffé au bain-marie avec le chloral anhydre, ou traité par l'hydrate de chloral, il s'y combine intégralement pour former le composé

$$C^4H^3O^2Cl.C^4HCl^3O^2.$$

analogue à la combinaison aldéhydique de Wurtz et Frapolli,

$$C^4H^3O^2Cl.C^4H^4O^2.$$

Enfin, il fournit plusieurs dérivés chlorés, qui sont isomères avec les aldéhydes chlorés correspondants, savoir :

1° LE CHLORURE D'ACÉTYLE MONOCHLORÉ OU CHLORURE DE CHLORACÉTYLE,

$$C^4H^2ClO^2.Cl,$$

corps qui se forme directement lorsque l'on fait réagir le chlore sec sur le chlorure acétique (Wurtz). On peut aussi l'obtenir, et même plus facilement, à la manière du chlorure d'acétyle lui-même, c'est-à-dire en faisant réagir le protochlorure de phosphore sur l'acide monochloracétique (de Wilde) :

$$3C^4H^3ClO^4 + PhCl^3 = PhH^3O^6 + 3C^4H^2ClO^2.Cl.$$

C'est un liquide très mobile, d'une odeur forte et irritante, répandant de légères vapeurs à l'air, qui sont très irritantes. Il bout à 105°. Il tombe au fond de l'eau, s'y dissout lentement en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide monochloracétique :

$$C^4H^2ClO^2.Cl + H^2O^2 = HCl + C^4H^3ClO^4.$$

Avec l'ammoniaque, il y a formation de chloracétamide; avec l'alcool, d'éther chloracétique; la potasse bouillante le transforme en acide glycolique.

De Wilde et Gal ont obtenu des dérivés bromés et chlorés, analogues au précédent : le *chlorure de bromacétyle*

$$C^4H^2BrO^2.Cl,$$

qui se forme au moyen du protochlorure de phosphore et de l'acide monobromacétique ; le *bromure de chloracétyle*

$$C^4H^2ClO^2.Br,$$

au moyen du protochlorure de phosphore et de l'acide monochloracétique, corps qui donne au contact de l'eau de l'acide bromhydrique et de l'acide monochloracétique, etc. [1].

2° LE CHLORURE D'ACÉTYLE TRICHLORÉ OU CHLORURE DE TRICHLORACÉTYLE

$$C^4Cl^3O^2.Cl.$$

Ce composé, appelé aussi *aldéhyde perchloré*, a été découvert par Malaguti en distillant l'éther perchloré, lequel se dédouble dans ce cas en aldéhyde perchloré et en sesquichlorure de carbone :

$$C^8Cl^{10}O^2 = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2.$$

Tous les éthers éthyliques perchlorés, d'ailleurs, donnent à la distillation un réaction analogue.

Pour préparer ce perchlorure, on distille donc l'éther perchloré, on cohobe le liquide fumant, on recueille les premières portions et on les rectifie jusqu'à ce qu'une petite quantité du produit ne se trouble plus par l'eau, ce qui indique alors l'absence du sesquichlorure [2].

Il prend encore naissance lorsque l'on fait réagir à 100° le protochlorure de phosphore sur le chlorure d'acétyle (Hübner).

L'éthylène perchloré peut aussi l'engendrer par fixation directe d'oxygène au moyen de l'anhydride sulfurique, à la température de 150° :

$$C^4Cl^4 + S^2O^6 = C^4Cl^4O^2 + S^2O^4.$$

L'éthane perchloré se comporte d'une manière analogue (Prud'homme) :

$$C^4Cl^6 + 2S^2O^6 = S^2O^{10}Cl^2 + C^4Cl^4O^2.$$

C'est un liquide incolore, limpide, fumant à l'air, bouillant à 118°, ayant pour densité 1,608 à 18°, et 6,32 pour densité de vapeur.

Il se comporte vis-à-vis de l'eau, de l'alcool, de l'ammoniaque, etc., comme un chlorure acide, en donnant de l'acide trichloracétique, l'éther de cet acide, ou de la trichloracétamide, etc.

Avec l'hydrogène phosphoré, PhH^3, il y a élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique et production d'un *phosphure de trichloracétyle* ou *chloracéthyphide* $C^4Cl^3O^2.PhH^2$:

$$C^4Cl^3O^2.Cl + PhH^3 = HCl + C^4Cl^3O^2.PhH^2.$$

Ce corps, qui prend également naissance lorsque l'on dirige un courant d'hydrogène phosphoré dans de l'éther formique perchloré (Cloëz), est en petites paillettes cristallines, d'une odeur alliacée, d'une saveur amère. On peut le considérer comme de la trichloracétamide dans laquelle l'azote est remplacé par du phosphore.

1. De Wilde, Soc. Ch. t. I, p. 424 ; Gal, même recueil, p. 428.
2. Malaguti, Ann. Phys. et Ch., t. XVI, 3e série, p. 8. — Cloez, *id.*, p. 309.

ALDÉHYDE DICHLORÉ.

Formules $\begin{cases} \text{Éq. } C^4H^2Cl^2O^2 \\ \text{At. } C^2H^2Cl^2O = C^2HCl^2.COH. \end{cases}$

On peut l'obtenir directement, à la manière de l'aldéhyde dichloré, en prenant pour point de départ l'aldéhyde lui-même (Wurtz et Vogt).

A cet effet, on mélange dans le rapport des poids moléculaires de l'aldéhyde pur et de l'eau glacée, puis on refroidit à — 10° et on ajoute au mélange avec précaution son poids d'acide chlorhydrique concentré. On fait ensuite passer dans le tout un courant de chlore, d'abord à froid ; après quelques heures, on chauffe légèrement, en continuant le dégagement du chlore. Lorsque la température atteint 100°, il passe dans le récipient un liquide épais, visqueux, entraîné par le courant gazeux : c'est un hydrate d'aldéhyde dichloré et de chloral hydraté, qui distille presque entièrement au-dessous de 105°; chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne un liquide passant à 85-98°, mélange d'aldéhyde et de chloral que l'on ne peut séparer par distillation fractionnée. Néanmoins, ce qui passe à 85-90° est plus riche en dérivé dichloré.

Avec la potasse, ce mélange donne du chlorure de potassium et du formiate de potassium provenant du chloral, tandis que l'aldéhyde dichloré éprouve un autre mode de décomposition : il se dédouble en chlorure de potassium et en un acide complexe, soluble dans l'eau, précipitable par le sous-acétate de plomb.

Dans *son action* sur l'aldéhyde, Wurtz et Vogt se sont demandé s'il ne suffirait pas, pour arriver au même but, d'attaquer par ce gaz un mélange d'aldéhyde et d'eau. C'est ce que l'expérience confirme, mais à la condition de refroidir à — 10°; si on laisse le mélange s'échauffer, on obtient, outre le liquide visqueux, un corps cristallisé, l'aldéhyde crotonique de Kræmer et Pinner. A basse température, il se forme toujours un produit qui passe de 110 à 150° et qui se remplit de cristaux du jour au lendemain. Ce corps paraît avoir pour formule $C^8H^6Cl^4O^4$.

Quoi qu'il en soit, les expériences précédentes sont intéressantes, car elles démontrent que le chlore, en réagissant sur l'aldéhyde, peut donner directement naissance aux deux séries de dérivés chlorés isomériques.

L'aldéhyde dichloré, exempt de chloral, a été obtenu par Paterno en traitant le *dichloracétal*, $C^{12}H^{12}Cl^2O^4$, par l'acide sulfurique :

$$C^{12}H^{12}Cl^2O^4 + 2S^2H^2O^8 = C^4H^2Cl^2O^2 + 2(C^4H^4.S^2H^2O^8) + H^2O^2.$$

C'est un liquide mobile, plus dense que l'eau, soluble dans ce liquide et bouillant à 90°.

Il est isomérique avec le *chlorure acétique monochloré* ou *chlorure de chloracétyle*, dont les réactions sont calquées sur celles du chlorure acétique, en donnant toutefois, non des dérivés acétiques, mais des dérivés monochloracétiques, comme on l'a vu plus haut.

ALDÉHYDE TRICHLORÉ.

Form. { Éq. . . . . . $C^4HCl^3O^2$
{ At. . . . . . $C^2HCl^3O = CCl^3 - COH$.

Syn. : *Chloral.* — *Hydrure de trichloracétyle.* — *Trichloraldéhyde.*

HISTORIQUE.

Le chloral a été découvert par Liebig, presque en même temps que le chloroforme, en 1832. Il a été étudié depuis cette époque par un grand nombre de chimistes : Dumas, Regnault, Stædeler, Kolbe, Kékulé, Kopp, Personne, Troost, Liebreich, Wollach, Wurtz, etc. C'est un des produits ultimes de l'action du chlore sur l'alcool, et, d'une façon plus générale comme Stædeler l'a démontré, avec tous les corps capables de se saccharifier, comme l'amidon, la dextrine, etc. Il a été obtenu directement par l'action du même gaz sur l'aldéhyde, en présence de fragments de marbre (Pinner). Il n'est même pas nécessaire dans ce cas de soustraire l'aldéhyde à l'action de l'acide sulfurique, puisque Wurtz et Vogt sont arrivés au même résultat en prenant pour point de départ la chloréthyline éthylidénique, en présence d'une petite quantité d'iode. En effet, lorsque l'on mélange 50 grammes d'aldéhyde à 20 grammes d'eau glacée, et que l'on refroidit le mélange à — 20°, puis que l'on fait passer un courant de chlore pendant deux jours, on obtient à la distillation un mélange d'aldéhyde dichloré et de chloral. A la suite de leur mémoire, Wurtz et Vogt ajoutent les réflexions suivantes :

« Les conditions dans lesquelles le chloral s'est formé dans cette expérience sont à peu près celles dans lesquelles s'est placé Pinner [1].

« Seulement, ce chimiste saturait par du marbre l'acide chlorhydrique formé dans la réaction. Nos expériences démontrent que la présence de cet acide n'est pas nuisible et qu'elle paraît exercer plutôt une influence favorable. Du reste, l'expédient imaginé par Pinner, s'il empêche l'acide chlorhydrique de s'accumuler, ne l'exclut pas de la liqueur, qui ne peut attaquer le marbre que si elle est acide. Or, d'après Kékulé, il suffit d'une trace d'acide chlorhydrique pour provoquer la formation du paraldéhyde [1].

PRÉPARATION.

Pour préparer le chloral, on fait passer du chlore jusqu'à saturation dans de l'alcool absolu. Deux couches finissent par se former : l'inférieure est de l'hydrate de chloral qui se prend souvent, du jour au lendemain, en une masse cristalline. On sépare cette couche, on l'agite avec de l'acide sulfurique en excès, et on décante le chloral, qui vient se réunir à la partie supérieure.

1. Ann. Ch. et Phys., t. XVII, 405.

Pour le purifier, on le distille sur de l'acide sulfurique, puis sur de la chaux, vive; ou bien, on lave à l'eau sa modification insoluble et on le chauffe à 180°, ce qui le ramène à l'état liquide. Bref, on le rectifie de manière à recueillir ce qui passe entre 94 et 99°.

Dans cette fabrication, il se fait un grand nombre de produits accessoires : éther chlorhydrique, aldéhyde dichlorhydrique, liqueur des Hollandais, chlorure d'éthylène chloré, acétals trichloré et pentachloré, aldéhyde, acide acétique, etc.

On peut admettre que le chlore a d'abord pour effet d'enlever de l'hydrogène à l'alcool pour former de l'aldéhyde,

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = C^4H^4O^2 + 2HCl,$$

puis que cet aldéhyde est transformé en chloral par substitution, soit directement, soit indirectement, c'est-à-dire en passant par l'intermédiaire d'un autre composé :

$$C^4H^4O^2 + 3Cl^2 = 3HCl + C^4HCl^3O^2.$$

En réalité la réaction est très complexe. C'est ainsi qu'une partie de l'alcool se transforme successivement en aldéhyde, en chloroéthyline sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en éther tétrachloré, etc.; en effet, Stas a constaté la présence de l'aldéhyde parmi les produits de l'action du chlore sur l'alcool, et Lieben celle de l'acétal trichloré, lequel prend naissance par l'action de l'alcool sur l'éther tétrachloré, etc.

Le chloral est un liquide incolore, très fluide, gras au toucher; son odeur est pénétrante, sa saveur caustique; ses vapeurs irritent fortement les yeux et provoquent le larmoiement. Il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il dissout sans altération le chlore, le brome, l'iode, ce dernier avec une couleur pourpre; il dissout aussi le soufre et le phosphore, surtout à chaud.

D'après Passavant, le chloral anhydre bout à 97°,73 (corrigé). Sa densité à zéro, rapportée à l'eau à 4°, est égale à 1,5417, et cette densité devient égale à 1,3697 au point d'ébullition.

D'après H. Kopp, sa densité à zéro est égale à 1,5183, et à 1,502 à 18°. Sa densité de vapeur expérimentale a été trouvée de 4,986 à 5,13. Théorie 5,08 :

$$\frac{0,83 + 4 + 0,069 \times 2 + 2,45 \times 6 + 1,1056 \times 2}{4} = 5,08.$$

Son volume à zéro était pris pour unité, le volume V à une température t est donné par la formule suivante (H. Kopp) :

$$V = 1 + 3,009545\,t - 0,000002239\,t^2 + 0,000000056392\,t^3.$$

Toutes ses réactions démontrent que c'est bien l'aldéhyde trichloré : l'action des bisulfites alcalins avec lesquels il se combine, celle de l'ammoniaque produisant une combinaison qui réduit le nitrate d'argent, celle de l'hydrogène naissant qui le ramène à l'état d'aldéhyde, etc.

Action de l'eau, des alcools et de l'hydrogène sulfuré. — Le chloral se combine directement à l'eau, même à la température ordinaire, pour former un hydrate. En effet, mêlé à une petite quantité de ce liquide, il s'échauffe et se change en un amas de cristaux ayant pour formule

$$C^4HCl^3O^2.H^2O^2.$$

La solution aqueuse, concentrée dans le vide, cristallise en grosses lames rhomboïdales qui se vaporisent déjà à la température ordinaire et qui distillent sans altération à 97°. Sa densité, rapportée à celle de l'eau à 4° prise pour unité, est égale à 1,57 (Jungfleisch).

L'*hydrate de chloral* pur, cristallisé par voie de fusion, se présente sous une masse saccharoïde, aspect dû à l'enchevêtrement de ses cristaux ; son odeur pénétrante rappelle celle du chloral, quoique plus affaiblie ; sa saveur est âcre et désagréable. Il est très soluble dans l'eau et attire fortement l'humidité de l'air ; frotté entre les doigts, il se liquéfie et donne la sensation d'un corps gras liquide.

On a admis qu'à l'état de vapeur l'hydrate de chloral était complètement dissocié (Wurtz). Mais Troost est arrivé, par des expériences très précises, à un résultat opposé : l'hydrate de chloral existe à l'état de composé défini, gazeux, distinct d'un mélange de ses deux composants (eau et chloral) et son équivalent gazeux répond à huit volumes. Cette conclusion, qui ne laisse pas que d'embarrasser les atomistes, est conforme à celle qui découle des expériences calorimétriques de M. Berthelot sur l'hydrate de chloral sous ses trois états, solide, liquide et gazeux.

Lorsque l'on chauffe l'hydrate de chloral avec 5 à 6 fois son volume d'acide sulfurique concentré, on reproduit le chloral ordinaire et en même temps un autre corps, le *chloralide* (Stædeler), qui se sépare sous forme d'une couche huileuse, laquelle ne tarde pas à se solidifier. On sépare cette couche, on la broie dans un mortier et on la lave à l'eau, puis on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans un mélange d'alcool et d'éther. D'après Kékulé, il est préférable d'attaquer l'hydrate de chloral par l'acide sulfurique fumant, à parties égales ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, de l'oxyde de carbone et un peu d'acide sulfureux ; on obtient finalement des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Stædeler a donné l'équation suivante :

$$3C^4HCl^3O^2 = C^{10}H^2Cl^6O^6 + C^2HCl^3.$$

Kékulé, tout en confirmant la formule du chloralide, admet l'équation suivante :

$$3C^4HCl^3O^2 = C^{10}H^2Cl^6O^6 + C^2O^2 + 3HCl.$$

Le *chloralide* se présente en cristaux vitreux, monocliniques, fusibles à 112° et bouillant à 200° ; son odeur faible rappelle celle du chloral. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther. Son soluté alcoolique ne précipite pas le nitrate d'argent, mais il se forme un précipité en présence de l'ammoniaque. Sous l'influence de la potasse, il y a production de chloroforme et de formiate de potassium.

Lorsque l'on conserve longtemps le chloral en tubes scellés, soit en présence

d'une petite quantité d'eau, soit au contact d'un peu d'acide sulfurique, il se solidifie et constitue alors une modification isomérique, le chloral insoluble ou métachloral, que l'on prive par l'eau bouillante de la partie restée liquide.

Le *métachloral* se présente sous la forme d'une poudre blanche, volatile à l'air, d'une odeur légèrement éthérée, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il possède d'ailleurs les réactions fondamentales de son générateur.

Chauffé à 180-200°, il repasse à l'état de chloral ordinaire (Regnault). Bouilli avec de l'acide sulfurique, il distille en partie, mais une autre portion se décompose en donnant du chloralide, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux.

On a décrit une autre modification isomérique, encore peu connue, le *parachloralide*,

$$n[C^4HCl^3O^2],$$

que l'on obtient en faisant passer du chlore sec et en excès dans de l'esprit de bois anhydre ; lorsque la saturation est complète, on distille dans un courant de chlore ; on recommence l'opération en présence d'un égal volume d'acide sulfurique, puis on redistille dans un courant d'acide carbonique, après avoir laissé pendant 24 heures le produit en contact avec de l'oxyde de plomb (Cloëz).

Finalement, on obtient un liquide incolore, à odeur vive, insoluble dans l'eau, bouillant à 182° et se décomposant au delà de cette température. Sa densité à 14° est de 1,5765. Les alcalis donnent avec lui, comme avec le chloral et le nitrochloral, du chloroforme et un formiate. Il paraît prendre naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^2H^4O^2 + 4Cl^2 = C^4HCl^3O^2 + H^2O^2 + 5HCl.$$

Le chloral se combine avec l'alcool, comme avec l'eau, pour former une combinaison qui a pour formule

$$C^4HCl^3O^2.C^4H^6O^2.$$

L'*alcoolate de chloral* a été obtenu pour la première fois par Roussin en 1869, mais ce savant en a méconnu la nature, car il l'avait pris pour de l'hydrate de chloral.

Lorsque l'on mêle équivalents égaux de chloral anhydre et d'alcool absolu, il y a élévation de température, et, par le refroidissement, l'alcoolate cristallise (Personne).

Il est sous forme de longs prismes, volumineux, translucides, ne présentant pas l'aspect saccharoïde de l'hydrate de chloral. Il est friable, gras au toucher, peu hygrométrique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; chauffé dans l'eau, il fond d'abord en donnant un liquide plus dense qui se dissout par agitation. Il fond vers 50° et bout à 113°,5 (Jungfleisch) ; sa densité est seulement égale à 1,33.

Traité par la soude caustique, l'alcoolate de chloral se dédouble à la manière du chloral, c'est-à-dire en formiate et en chloroforme ; en outre, il donne simultanément de l'alcool que l'on peut isoler par distillation fractionnée, puis à l'aide du carbonate de potassium cristallisé, suivant le procédé de M. Berthelot.

Le chloral se combine avec les autres alcools pour former des composés analogues au précédent.

Le *méthylate de chloral* fond vers 50° et bout à 106° ;

L'*amylate* fond à 56° et bout à 145° (Jacobson);

Le *cétylate* se présente sous la forme de cristaux mamelonnés.

Avec l'alcool allylique, la combinaison a lieu à froid. Il se forme un liquide épais, bouillant à 116°, susceptible de cristalliser dans un mélange réfrigérant en aiguilles fusibles à 20° (Oglialoro).

Cette combinaison est peu stable, car elle se colore à l'air; elle s'unit à une molécule de brome pour former un liquide sirupeux, non distillable; avec le perchlorure de fer, elle donne un liquide qui bout à 195° et qui paraît répondre à la formule, $C^4HCl^3O^2,C^6H^5Cl$:

$$C^4HCl^3O^2.C^6H^6O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^4HCl^3O^2C^6H^5Cl.$$

D'après Byasson, on doit rapprocher de l'action de l'eau et de l'alcool sur le chloral celle de l'acide sulfhydrique.

Ce gaz sec est vivement absorbé par le chloral anhydre. Au bout de 24 heures, on obtient un corps blanc, d'une odeur désagréable, soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, cristallisant en prismes droits fusibles à 77° et bouillant à 125°. C'est le *sulfhydrate de chloral*,

$$C^4HCl^3O^2.H^2S^2.$$

L'eau le décompose en donnant du soufre, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrate de chloral et un liquide qui paraît être le tétrachlorure de carbone; les alcalis et l'ammoniaque le colorent en brun, avec séparation de chloroforme, tandis qu'il reste en solution un formiate, un chlorure et un sulfhydrate alcalin. Avec l'acide azotique concentré, il y a formation d'acide sulfurique et d'acide trichloracétique; l'acide sulfurique à chaud donne du chloral anhydre, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré.

D'après Hagermann, l'acide sulfhydrique, en réagissant sur une solution éthérée de chloral anhydre, engendre plusieurs dérivés sulfurés: L'un d'eux, qui a été isolé, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, dernier véhicule qui l'abandonne en lamelles cristallines, à odeur de mercaptan. Son soluté alcoolique est décomposé par l'acétate de plomb en hydrate de chloral et en sulfure de plomb. Son analyse conduit à la formule

$$(C^4HCl^3O^2)^2S^2H^2.$$

En faisant réagir, dans différentes conditions, l'hydrogène sulfuré sur le chloral anhydre, Paterno et Oglialoro ont constamment obtenu, non le sulfhydrate de chloral, mais le composé d'Hagermann. D'après eux, ce corps fond à 120° et se dissocie partiellement à la distillation. Chauffé avec le perchlorure de phosphore, il fournit de l'éthane pentachloré :

$$(C^4HCl^3O^2)^2S^2H^2 + 2PhCl^5 = 2HCl + PhCl^3O^2 + PhCl^3S^2 + 2C^4HCl^5.$$

C'est une réaction analogue à celle qui se produit lorsque l'on chauffe en vase clos, à 160-170°, le persulfure de phosphore avec le chloral anhydre : le produit, qui distille au-dessous de 94°, renferme du *trichloréthylène*, C^4HCl^3, liquide bouillant à 87-88°, et que la potasse alcoolique transforme en un dérivé éthéré :

$$C^4HCl^3 + C^4H^6O^2 = HCl + C^4Cl^2(C^4H^6O)^2.$$

En remplaçant le persulfure par le chlorobromure de phosphore, on transforme le chloral en *éthane bibromotrichloré* (bromure de trichloréthylidène),

$$C^4HCl^3Br^2,$$

corps qui bout au voisinage de 200° (Paterno).

Action de l'hydrogène et du brome. — Puisque le chloral est de l'aldéhyde trichloré, on doit pouvoir revenir au générateur par substitution inverse, c'est-à-dire substituer de l'hydrogène au chlore :

$$C^4HCl^3O^2 + 3H^2 = 3HCl + C^4H^4O^2.$$

Cette substitution ne peut être effectuée au moyen de l'amalgame de sodium, à cause de la transformation du chloral en chloroforme et en acide formique sous l'influence des alcalis ; mais elle a lieu avec l'hydrogène se dégageant au contact du zinc et de l'acide sulfurique (Personne).

Chauffé à 150°, en quantités équivalentes, le chloral et le brome fournissent du *formène bromotrichloré* (bromotrichlorométhane), C^2Cl^3Br, du *bromure de trichloracétyle*, de l'acide bromhydrique et de l'oxyde de carbone :

$$C^4HCl^3O^2 + Br^2 = C^4Cl^3O^2Br + HBr$$
$$C^4HCl^3O^2 + Br^2 = C^2Cl^3Br + HBr + C^2O^2.$$

Le produit complexe de la réaction est difficile à séparer par distillation. Au contact de l'eau, le chlorobromure de carbone se sépare, tandis que le bromure de trichloracétyle se change en acide trichloracétique (Oglialoro).

Action des acides. — L'acide nitrique, l'acide nitreux, le permanganate de potassium, transforment le chloral en acide trichloracétique par oxydation directe :

$$C^4HCl^3O^2 + O^2 = C^4HCl^3O^4.$$

Bouilli avec de l'acide nitrique fumant, il donne non seulement de l'acide trichloracétique (Kolbe), mais encore de l'acide formique et de la *chloropicrine* (Kékulé) :

$$C^4HCl^3O^2 + AzHO^6 = C^2H^2O^4 + C^2(AzO^4)Cl^3.$$

L'acide sulfurique concentré paraît d'abord sans action sur le chloral. On a vu plus haut qu'avec le temps il se forme un composé insoluble et polymérique, le métachloral, et que sous l'influence de la chaleur il se produit du chloralide, surtout avec l'acide fumant.

Grabowski a constaté, en outre, que le chloral s'unit très facilement à l'acide sulfurique fumant. A cet effet, on mélange les deux corps et on abandonne le tout à lui-même pendant quelque temps. Il se produit bientôt une masse blanche formée de cristaux volumineux, représentant un anhydride de sulfate neutre de chloral. L'eau froide n'altère pas cette combinaison, mais l'eau bouillante, ou mieux les alcalis, la dédoublent en acide sulfurique et en chloral, ou, plus exactement, en leurs produits de décomposition. Avec l'alcool, il y a dissociation et production d'alcoolate de chloral ; mais l'éther la dissout sans l'altérer et l'abandonne par

évaporation en fines aiguilles. Sous l'influence de la chaleur, elle fond et paraît s'altérer en fournissant des chloralides.

Le chloral et l'acide cyanhydrique s'unissent intégralement pour former un *cyanhydrate de chloral*,

$$C^4HCl^3O^2.CyH = C^6H^2Cl^3O^2Az,$$

qui cristallise en prismes incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther fondant à 60-61°. L'acide chlorhydrique le transforme en acide trichlorolactique

$$C^4HCl^3O^2.C^2AzH + 2\,H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^3Cl^3O^6.$$

Lorsque l'on fait bouillir ce cyanhydrate au réfrigérant ascendant avec les deux tiers de son poids d'anhydride acétique, puis que l'on distille en recueillant sous l'eau ce qui passe au delà de 160°, on obtient un liquide huileux qui se concrète par l'agitation avec l'eau en une masse cristalline fusible à 31°, bouillant à 208°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther et que l'acide sulfurique change en acétyl-chlorolactamide.

La potasse caustique transforme le cyanhydrate de chloral en acide dichloracétique; l'alcool, en éther dichloracétique (Wallach); l'ammoniaque, en dichloracétamide, corps qui fond à 98° et qui bout à 223° (Pinner et Fuchs).

Le cyanhydrate de chloral, en soluté alcoolique, se combine avec deux molécules d'aniline; il se dégage de l'acide cyanhydrique et il reste un produit qui cristallise dans l'alcool en beaux prismes fusibles à 117-118°, et qui n'est autre chose que l'acétanilide dichloré.

En remplaçant l'aniline par la toluidine, on obtient un composé analogue, soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 153° (Cech).

Lorsque l'on substitue à l'acide cyanhydrique le cyanure de potassium en solution étendue, il se produit avec le chloral un composé cristallisé en paillettes, peu soluble dans l'alcool, se décomposant sans fondre vers 200°.

Avec des solutés alcooliques concentrés de cyanure de potassium et d'hydrate de chloral, il s'établit une vive réaction, avec dégagement d'acide cyanhydrique et dépôt de cristaux; on reprend ceux-ci par l'eau, ce qui sépare une huile dense, bouillant à 154-157°, laquelle n'est autre chose que du dichloracétate d'éthyle, que l'acide chlorhydrique transforme à 150° en acide dichloracétique. Avec une solution aqueuse, la réaction est moins nette, bien que l'on observe encore la formation de l'acide dichloracétique (Wallach).

Le chloral et l'acide cyanique s'unissent en formant, non l'acide trigénique trichloré, mais le composé,

$$(C^4HCl^3O^2)^2.CyOHO,$$

qui fond à 167-170° et se détruit à 200°. Il est insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique, soluble dans l'alcool et dans l'éther (Bischoff).

Le sulfocyanate d'ammoniaque se dissout dans l'hydrate de chloral fondu : il se dégage de l'acide sulfocyanique et l'on peut extraire du résidu le composé

$$C^{10}H^5Az^3Cl^6S^2,$$

corps qui est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool bouillant (Nencki et Schæffer).

Enfin, avec les éthers-alcools, le chloral donne également des combinaisons dont quelques-uns seulement sont connues. C'est ainsi qu'il se combine à 100° avec la monochlorhydrine du glycol pour donner un liquide épais que le perchlorure de phosphore transforme en éther pentachloré; qu'il s'unit au lactate monoéthylique pour former un liquide visqueux, d'une densité de 1,42 et qui se décompose avant de passer à la distillation (Henry), etc.

Action des alcalis, de l'ammoniaque et des amides.

Le chloral peut être distillé sur des bases caustiques, la baryte, la chaux, l'oxyde de cuivre, l'oxyde mercurique, etc., sans subir d'altération; mais ses vapeurs sont décomposées à chaud par les bases alcalino-terreuses avec dépôt de charbon, formation d'un chlorure et d'acide carbonique.

Les alcalis, en solution aqueuse, le dédoublent nettement en chloroforme et en formiate alcalin :

$$(C^4HCl^3O^2 + KHO^2 = C^2HCl + C^2HKO^4.$$

réaction comparable à celle que les alcalis exercent sur les acétates alcalins :

$$C^4H^3KO^4 + KHO^2 = C^2H^4 + C^2K^2O^6.$$

Avec une dissolution d'alcoolate de soude, il donne du chloroforme et de l'éther formique (Kékulé) :

$$C^4HCl^3O^2 + C^4H^4 + (H^2O^2) = C^2HCl^3 + C^4H^4(C^2H^2O^4).$$

Suivant Liebig, il se résinifie en présence du potassium, dégage de l'hydrogène en même temps qu'il se forme de la potasse et du chlorure de potassium.

Lorsque l'on fait lentement arriver du gaz ammoniac sec dans du chloral anhydre et refroidi, il se forme un composé blanc, volatil, fusible à 62-64°, résultant de l'union intégrale des deux corps réagissants :

$$C^4HCl^3O^2 + AzH^3 + C^4HCl^3O^2.AzH^3.$$

C'est le *chloral ammoniacal* ou *aldéhydate d'ammoniaque trichloré.*

Il est peu stable, car l'eau le transforme en chloroforme et en formiate d'ammonium ; l'acide sulfurique s'empare de l'ammoniaque et met le chloral en liberté.

Lorsque l'action de l'ammoniaque est accompagné d'une élévation de température, on observe la production du chloroforme et du formamide :

$$C^4HCl^3O^2.AzH^3 = C^2HCl^3 + C^2O^2.AzH^3.$$

Dans la préparation du chloral ammoniacal, une partie de ce corps tend donc à se détruire; aussi, R. Schiff recommande-t-il de dissoudre le chloral dans une fois et demie son poids de chloroforme et de refroidir dans un mélange de glace et de sel, comme l'a du reste indiqué Personne, avant de faire passer le courant gazeux.

L'anhydride acétique ou le chlorure acétique transforme le chloral ammoniacal en acétyle-chloral ammoniaque, corps qui résiste à l'eau bouillante et qui est identique avec le produit Jacobsen en faisant réagir l'acétamide sur le chloral.

Le chloral ammoniacal s'unit à l'aldéhyde benzoïque pour former des cristaux fusibles à 130°, décomposables par l'eau et par les acides (A. Schiff).

Non seulement l'ammoniaque, mais encore les ammoniaques composées, comme on devait s'y attendre, se combinent au chloral.

Avec l'aniline, on obtient une masse jaunâtre, fusible à 100-101°, et qui ne résiste pas à une température de 150°; cette masse cristallise dans l'éther et répond à la formule d'une *trichloréthylidène-diphénylamine*,

$$(C^4HCl^3O^2 + 2C^{12}H^7Az - H^2O^2).$$

Avec la toluidine, on forme une combinaison analogue, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 76-77° (Wallach).

La réaction est différente avec l'acétate d'aniline. Lorsque l'on chauffe ce sel au bain-marie, on obtient un liquide huileux, qui se solidifie au contact de l'eau et dont on peut extraire, au moyen de l'alcool, de l'acétanilide fusible à 118°, ainsi qu'un autre corps cristallisé en aiguilles fondant à 83-84°, solubles dans l'alcool et dans l'éther (Pinner et Fuchs).

D'après Hofmann, lorsque l'on attaque le chloral par l'éthylène-diamine, il se sépare du chloroforme et il se produit de l'éthylène-diformyldiamide, qui se présente sous la forme d'un sirop incolore :

$$C^4H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH^2 \end{array} \right. + 2C^4HCl^3O^2 = 2C^2HCl^3 + C^4H^4(C^2HO^2)^2H^2Az^2.$$

Le chloral peut aussi s'unir aux acides proprement dits.

Avec l'acétamide, on obtient le même corps qu'avec l'hydrate acétique et le chloral ammoniacal. Ce corps, qui cristallise en prismes fusibles à 158°, est soluble dans l'eau, surtout à chaud, et dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther; il répond à la formule

$$(C^4HCl^3O^2 + C^4H^4O^4.AzH^3 - H^2O^2).$$

Avec le benzamide, on obtient un composé analogue, le *chloral-benzamide*,

$$C^4HCl^3O^2.C^{14}H^5O^2AzH^2,$$

corps qui se dépose de sa solution alcoolique en tables rhomboïdales, peu solubles dans l'eau, fusibles à 146°.

Lorsque l'on chauffe l'hydrate de chloral avec de l'urée en excès et en solution saturée, il se dépose des prismes peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids, fusibles à 150°, ayant pour formule :

$$C^4HCl^3O^2.C^2H^4Az^2O^2.$$

Avec le chloral et l'urée sèche, il se fait une combinaison de deux molécules de chloral avec une seule molécule d'urée (Jacobsen).

Le chloral s'unit à l'uréthane, en présence de l'acide chlorhydrique, pour engendrer un corps jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 130° Bischoff).

Action des carbures d'hydrogène et des phénols.

Les aldéhydes et les chlorals ont fourni, entre les mains de Bæyer et de ses élèves, un élégant procédé de synthèse organique en prenant pour point de départ les

carbures d'hydrogène et les phénols, la combinaison s'effectuant sous l'influence déshydratante de l'acide sulfurique en excès.

Dans toutes ces réactions, l'oxygène de l'aldéhyde s'unit à l'hydrogène de carbure pour former de l'eau, d'où résultent de nouveaux corps plus riches en carbone.

Lorsque l'on ajoute à deux molécules de benzine et à une molécule de chloral un volume d'acide sulfurique, il y a élévation de température et le mélange prend une coloratien verte; on agite, on décante la couche bleue qui surnage et on la secoue avec de l'acide sulfurique, jusqu'à formation d'une bouillie cristalline. Cette masse lavée à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, est purifiée par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des lamelles blanches, brillantes, fusibles à 64°, ayant pour formule

$$C^{28}H^{11}Cl^{3}.$$

C'est du *diphényltrichlorétane*, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$(C^{4}HCl^{3}O^{2} + 2C^{12}H^{6} - H^{2}O^{2} = C^{28}H^{11}Cl^{3} = C^{12}H^{5}[C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3}Cl^{3})].$$

Cet hydrocarbure chloré perd une molécule d'acide chlorhydrique sous l'influence de la potasse alcoolique bouillante et se transforme en *diphényl-dichloréthylène*,

$$C^{12}H^{5}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{3})] - HCl = C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2}Cl^{2})],$$

corps qui cristallise dans l'alcool en prismes aplatis, fusibles à 80° (Bæyer).

En attaquant par quatre ou cinq fois son volume d'acide sulfurique concentré un mélange de une partie de monobromobenzine et de deux parties de chloral anhydre, on peut retirer de la masse, après digestion au bain-marie, un produit huileux, qui ne tarde pas à cristalliser et que l'on purifie dans l'alcool bouillant. C'est le *dimonobromophényl-trichloréthane*,

$$C^{4}HCl^{3}O^{2} + 2C^{12}H^{5}Br - H^{2}O^{2} = C^{4}H^{3}Br[C^{4}H^{3}Br(C^{4}H^{3}Cl^{3})].$$

Aiguilles fusibles à 139-141°, auxquelles la potasse alcoolique enlève une molécule d'acide chlorhydrique, ce qui fournit le *dimonobromophényl-trichloréthylène* :

$$C^{12}H^{3}Br[C^{12}H^{3}Br(C^{4}H^{2}Cl^{2})],$$

corps qui cristallise dans le sulfure de carbone en grands cristaux brillants, et dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 119-120° (Zeidler).

D'après Fischer, le chloral agit sur le toluène exactement de la même manière que sur la benzine : deux molécules du carbure se combinent à une molécule de chloral, une molécule d'eau étant éliminée. Il se forme ainsi du *dicrésyl-trichloréthane*,

$$C^{4}HCl^{3}O^{2} + 2C^{14}H^{8} - H^{2}O^{2} = C^{32}H^{15}Cl^{3},$$

corps soluble dans 2 parties d'éther et dans 40 parties d'alcool, auquel la potasse alcoolique enlève à chaud une molécule d'acide chlorhydrique pour former un composé nouveau qui fond à 92°, le *dicrésyl-dichloréthylène*.

On obtient également un dérivé trichloré au moyen de la naphtaline (Grabowski) :

$$C^{44}H^{15}Cl^{3} = C^{4}HCl^{3} \begin{cases} C^{20}H^{7} \\ C^{20}H^{7} \end{cases} = C^{20}H^{6}[C^{20}H^{6}(C^{4}H^{3}Cl^{3})].$$

La réaction du chloral sur les carbures aromatiques est donc très générale.

Elle s'applique également aux phénols suivant le même mécanisme, c'est-à-dire par élimination de l'oxygène aldéhydique sous forme d'eau.

Lorsque l'on ajoute à une molécule de chloral et à deux molécules de phénol un volume formé de 3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'acide acétique cristallisable, en ayant soin d'abord de refroidir à la glace avant de laisser le tout s'échauffer spontanément, la masse devient d'un rouge foncé et ne tarde pas à fournir les indices d'une violente réaction. A ce moment, on la verse dans beaucoup d'eau, ce qui sépare un produit rouge ou violacé, que l'on chauffe au bain-marie avec de l'eau, jusqu'à disparition complète de l'odeur phénolique. On sèche ce produit, on le pulvérise et on le purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzine.

Le corps ainsi obtenu est le *dioxyphényl-trichloréthane*

$$C^{28}H^{11}Cl^{3}O^{4},$$

corps qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{4}HCl^{3}O^{2} + 2C^{12}H^{6}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{11}Cl^{3}O^{4}.$$

Il est en petits cristaux blancs, fusibles vers 200°, mais en se décomposant partiellement ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine et le toluène bouillants. Chauffé pendant longtemps avec un grand excès d'anhydride acétique, il se transforme en diacétate. La poudre de zinc, en solution alcoolique bouillante, lui enlève tout son chlore et le transforme en *dioxyphényléthylène*,

$$C^{28}H^{10}O^{4},$$

corps dont les petits cristaux blancs fondent vers 280°, avec décomposition partielle et qui forme avec la plus grande facilité des dérivés chlorés, bromés, nitrés, etc.

Jæger a obtenu des résultats analogues en substituant le thymol au phénol. Il a isolé :

1° Le *dithymyl-trichloréthane*, résultant de l'union d'une molécule de chloral avec deux molécules de thymol, moins une molécule d'eau :

$$C^{4}HCl^{3}O^{2} + 2C^{20}H^{14}O^{2} - H^{2}O^{2} = C^{44}H^{27}Cl^{3}O^{4}.$$

2° Le *dithyméthylène*, $C^{40}H^{28}O^{4}$, qui prend naissance lorsque l'on fait bouillir le corps précédent avec de la poudre de zinc.

3° Le *dithyméthyléthane*, $C^{40}H^{30}O^{4}$, qui se forme en même temps que le précédent.

Action physiologique. — Partant de cette idée théorique que le chloral doit posséder la propriété de se dédoubler dans l'économie en chloroforme et en formiate, puisque le sang est alcalin, Liebreich eut l'idée d'administrer ce corps comme médicament, afin de voir s'il ne jouissait pas de propriétés anesthésiques, analogues à celles du chloroforme. Il reconnut que l'hydrate de chloral possédait des propriétés hypnotiques, mais sans abolir la sensibilité, à moins d'employer

des doses massives. On admit dès lors que le chloral produisait l'effet d'une lente chloroformisation. Cette interprétation parut logique à la suite des recherches de Personne, qui démontra que dans son passage à travers l'économie, l'hydrate de chloral fournit du chloroforme en quantité notable ; en effet, au contact du sang alcalin, il se dédouble à la manière ordinaire en acide formique et en chloroforme, ce dernier étant converti ultérieurement en chlorure de sodium et en formiate de soude, qui sont les produits de son élimination.

Toutefois, malgré ces expériences, Bouchut admit le premier que le chloral avait une action spécifique, c'est-à-dire qu'il agissait non par ses produits de dédoublement, mais par lui-même. Mlle Tomazewick a donné une preuve de cette manière de voir, en démontrant que l'on peut retrouver du chloral en nature dans l'urine ; en outre, dans ce dernier liquide, Musculus et Mering ont trouvé un dérivé chloralique particulier, ayant pour formule :

$$C^{14}H^{12}Cl^{2}O^{6}.$$

Ce composé, qui se rencontre dans l'urine des malades soumis à des doses journalières de chloral, est nettement acide, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée et donne avec les bases des sels cristallisables. La solution alcaline ne fournit pas de chloral, de telle sorte que celui que l'on retire de l'urine provient réellement d'un peu de chloral inaltéré.

Il faut donc conclure, de ce qui précède, que le chloral a une action physiologique inhérente à sa nature, action qui comprend trois périodes : période d'excitation, période d'hypnotisme, période de la stupeur déterminant une anesthésie complète.

DÉRIVÉS BROMÉS DE L'ALDÉHYDE.

L'action du brome sur l'aldéhyde a été étudiée par Haarmann en 1870, puis par Pinner en 1874.

D'après Haarmann, le brome réagit vivement sur l'aldéhyde et les produits de la réaction varient suivant les conditions de l'expérience. En modérant l'action, il a obtenu de longues aiguilles, solubles dans l'eau, ayant la composition d'un dérivé dibromé.

D'après Pinner, le brome agit avec une grande violence sur l'aldéhyde pur ou sur le paraldéhyde, même lorsque l'on dilue ses vapeurs dans un gaz inerte, comme l'acide carbonique. L'opération est plus régulière lorsque l'on dilue l'aldéhyde dans un dissolvant approprié, comme l'éther acétique.

En ajoutant goutte à goutte du brome dans du paraldéhyde, dissous dans le double de son poids d'acide acétique, la solution se colore d'abord en jaune clair, puis la température s'élève et la coloration est détruite; chaque goutte de brome disparaît alors immédiatement, jusqu'à ce que l'on ait ajouté deux molécules de brome pour une molécule d'aldéhyde; mais la réaction n'atteint son terme qu'avec trois molécules de brome. Il ne se sépare pas d'eau, et il ne se forme pas d'aldéhyde crotonique, comme cela s'observe, ainsi qu'on l'a vu avec le chlore.

Pinner a entrevu l'aldéhyde monobromé. Il a isolé le bibromaldéhyde et le bromal.

En somme, l'action du brome sur l'aldéhyde est analogue à celle du chlore. Il est probable qu'il se forme aussi un peu du dérivé suivant.

BROMURE ACÉTIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^4H^3O^2.Br$
Atom. . . $C^2H^3O.Br$.

Syn. : *Bromure d'acétyle.*

Il est isomère avec l'aldéhyde monobromé.

Ritter l'a préparé en attaquant par le perbromure de phosphore l'acide acétique cristallisable.

Suivant Gal, il est préférable d'attaquer trois molécules d'acide par des quantités de brome et de phosphore rouge nécessaires pour former deux molécules de protobromure de phosphore ; il se produit dans cette réaction de l'acide bromhydrique, de l'acide phosphoreux et du bromure acétique :

$$3\,C^4H^4O^4 + 2\,PhBr^3 = 3\,C^4H^3O^2Br + 3\,HBr + Ph^2O^6.$$

C'est un liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 81°, décomposable par l'eau en acide bromhydrique et en acide acétique. Ses réactions fondamentales sont dans celles du chlorure acétique. Il donne naissance par substitution aux dérivés suivants :

1° *Le bromure d'acétyle monobromé,* $C^4H^2BrO^2$-Br.

Se prépare en chauffant, dans des tubes scellés, 6 p. de bromure d'acétyle et 8 p. de brome. La décoloration étant rapide, même au bain-marie, il faut chauffer avec précaution pour éviter les explosions.

Liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 152°, que l'eau dédouble en acide bromhydrique et en acide bromacétique. Avec l'alcool, il donne de l'acide bromhydrique et de l'éther monobromacétique.

Chauffé avec de l'acétate de soude, il fournit plusieurs produits, notamment du *glycolide,* $C^4H^2O^4$; il se comporte donc ici comme le *bromure de glycolyle,*

$$C^4H^2Br^2O^2,$$

avec lequel il est identique (Naumann).

Étendu de chloroforme et chauffé en vase clos à 100° avec du cyanure d'argent, il se transforme en *bromure de cyanacétyle,*

$$C^4H^2(C^2Az)O^2.Br,$$

corps qui cristallise en petits prismes à base carrée et que la potasse transforme, d'après Kolbe, en acides cyanacétique et malonique, avec dégagement d'ammoniaque.

Il est isomérique avec l'aldéhyde dibromé.

2° *Le bromure de dibromacétyle*, $C^4HBr^2O^2.Br$.

Ce composé, qui est isomère avec le bromal, s'obtient en chauffant pendant plusieurs jours, vers 150°, un équivalent du corps précédent avec deux équivalents de brome. On distille alors le contenu des tubes, la température s'élève rapidement, et presque tout le produit passe à 194°.

Liquide incolore, fumant à l'air, ne se dissolvant que lentement dans l'eau, même à chaud. Il est vivement attaqué par les alcalis. Avec l'alcool, il dégage de l'acide bromhydrique, et l'eau précipite un liquide dense, l'éther bibromacétique (Gal).

3° *Le bromure de tribromacétyle*, $C^4Br^3O^2,Cr$.

Ce corps, qui est l'analogue de l'*aldéhyde perchloré* de Malaguti, prend naissance lorsque l'on chauffe vers 200° le composé précédent avec du brome en excès, tant qu'il se dégage de l'acide bromhydrique.

Il est liquide, fume à l'air. Il ne se laisse que difficilement attaquer par l'eau; à la longue cependant, il se transforme intégralement en acide bromhydrique et en acide tribromacétique. Il distille à 220-225°.

L'alcool l'attaque avec formation d'acide bromhydrique et d'éther tribromacétique, liquide qui possède une odeur agréable et qui bout à 225°.

ALDÉHYDE DIBROMÉ.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2Br^2O^2$
{ Atom. . . $C^2H^2Br^2O = C^2HBr^2\text{-}COH$.

Syn. : *Dibromaldéhyde.*

Il se forme, comme produit principal, lorsque l'on attaque l'aldéhyde dilué dans l'éther acétique par deux molécules de brome :

$$C^4H^4O^2 + 2Br^2 = 2\,HBr + C^4H^2Br^2O^2.$$

Il bout à 140-142°, environ 10° au-dessous de son isomère, le bromure acétique monobromé. Il est très caustique.

L'eau le dissout avec élévation de température; si l'on ajoute exactement deux molécules d'eau, le tout ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline formée de longues aiguilles, ayant la composition d'un hydrate de dibromaldéhyde,

$$C^4H^2Br^2O^2\text{-}H^2O.$$

En ajoutant un peu plus d'eau, le mélange se concrète également, mais la masse solide paraît amorphe; on la lave à l'eau pour enlever l'hydrate qui prend naturellement naissance, et il reste, comme résidu, un dérivé polymérique, le *paradibromaldéhyde*,

$$3\,C^4H^2Br^2O^2,$$

qui paraît identique avec le composé décrit antérieurement par Haarmann (Pinner).

Les alcalis détruisent l'aldéhyde dibromé, mais sans qu'il y ait production de bromure de méthylène, comme on pourrait le penser, d'après sa parenté avec le bromal :

$$C^4H^2Br^2O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4 + C^2H^2Br^2.$$

Avec l'acide cyanhydrique, on obtient une huile épaisse, incristallisable,

$$C^4H^2Br^2O^2,CyH,$$

que les alcalis dédoublent facilement et que l'acide chlorhydrique, à l'ébullition, transforme en acide bibromolactique,

$$C^4H^2Br^2O^2C^2AzH + 2H^2O^2 = C^6H^4Br^2O^6 + AzH^3.$$

ALDÉHYDE TRIBROMÉ.

Syn. : *Bromal — Tribromaldéhyde — Hydrure d'acétyle tribromé.*

Le bromal prend naissance :

1° Lorsque l'on attaque l'alcool absolu par le brome (Lœwig),

2° Lorsque l'on traite l'éther par le brome;

3° Dans l'attaque directe de l'aldéhyde par trois molécules de brome (Pinner).

Pour l'obtenir d'après le procédé de Lœwig, on verse peu à peu trois ou quatre parties de brome dans 1 partie d'alcool absolu. Au bout de 10 à 12 jours, on distille et on traite le dernier quart restant par de l'acide sulfurique : le bromal vient se réunir à la surface du mélange.

D'après Schæffer, on parvient à un meilleur rendement en amenant le brome en vapeur dans une quantité relativement faible d'alcool. Les produits qui passent au-dessous de 100°, dans un courant de vapeur d'eau, contiennent de l'acide bromhydrique, de l'éther acétique et des vapeurs de brome ; de 100 à 130°, on recueille surtout de l'acide bromhydrique aqueux ; de 165 à 180°, c'est le bromal qui distille, accompagné d'un produit huileux, insoluble dans l'eau. Pour opérer la séparation, on le transforme en hydrate que l'on purifie ensuite par cristallisation dans l'eau.

Le bromal est un corps huileux, incolore, d'une odeur vive et irritante, d'une saveur brûlante. Il bout sans décomposition à 172-173° et ne se solidifie pas à — 20° ; sa densité est égale à 3,32. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Les alcalis l'attaquent à la manière du chloral : ils le scindent en bromoforme et en formiate alcalin :

$$C^4HBr^3O^2 + KHO^2 = C^2HBr^3 + C^2HKO^4.$$

Soumis à l'action des corps oxydants, il se change en acide tribromacétique.

Il se combine à l'eau pour former un *hydrate de bromal*,

$$C^4HBr^3O^2.H^2O^2,$$

qui cristallise en lames rhomboïdales, fusibles à 53°,5.

L'*alcoolate de bromal* se présente en grosses aiguilles qui fondent à 44°.

Comme l'aldéhyde, le bromal jouit de la propriété de s'unir aux bisulfites alcalins

pour former des composés solubles dans l'eau et cristallisables en lamelles transparentes (Schæffer).

Il se combine aussi à l'acide cyanhydrique. Cette combinaison, qui reste longtemps liquide, se solidifie au contact de l'acide chlorhydrique; elle cristallise alors dans l'alcool en prismes volumineux que l'acide chlorhydrique bouillant convertit en acide tribromolactique (Pinner).

Le cyanure de potassium agit sur le bromal exactement de la même manière que sur le chloral : en solution alcoolique, il y a dégagement d'acide cyanhydrique, et production d'éther dibromacétique (Remi).

Avec le lactide, le bromal donne une combinaison qui cristallise dans l'éther en grands prismes fusibles à 95-97°, et que l'on obtient encore lorsque l'on traite par le brome l'acide lactique en solution éthérée; c'est *le lactide-bromal* de Klimenko :

$$C^4HBr^3O^2 + C^6H^4O^4 = C^6H^4O^4(C^4HBr^3O^2).$$

Enfin, avec le bromal, on peut effectuer des synthèses au moyen du procédé si remarquable de Bæyer.

Lorsque l'on ajoute de l'acide sulfurique, par exemple, à un mélange de une molécule de bromal et de deux molécules de benzine, il se produit du diphényltribrométhane, corps que l'on précipite par l'eau et que l'on fait cristalliser dans l'alcool :

$$C^4HBr^3O^2 + 2C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^3Br^3)].$$

Il fond à 89°, puis se décompose. La potasse alcoolique lui enlève une molécule d'acide bromhydrique et le transforme en *diphényltribrométhylène*,

$$C^{12}H^5[C^{12}H^4(C^4H^2Br^2)],$$

corps fusible à 63° et distillant au delà de 300° (Goldschmidt).

Les dérivés iodés de l'aldéhyde sont peu connus.

Lorsque l'on traite à l'ébullition le chloraldéhyde par une solution d'iodure de potassium, il se forme un liquide épais qui paraît être l'*aldéhyde monoiodé*, car le composé se transforme en acide iodolactique sous l'influence des oxydants (Glinsky).

Glinsky a aussi signalé l'existence d'un *aldéhyde cyané*, liquide huileux qui se forme par l'action de l'aldéhyde chloré sur le cyanure de potassium et que l'acide nitrique fait passer à l'état d'acide cyanacétique :

$$C^4H^3(C^2Az)O^2 + O^2 = C^4H^3(C^2Az)O^4.$$

DÉRIVÉS SULFURÉS.

ALDÉHYDE SULFURÉ.

Formules { Équiv. . . . . . $(C^4H^4S^2)^n$
{ Atom. . . . . . $(C^2H^4S^2)^n = (CH^3\text{-}CSH)^n$

Syn. : *Sulfaldéhyde — Hydrure de Sulfacétyle — Sulfure d'éthylidène Thialdéhyde.*

Il paraît exister un sulfaldéhyde peu stable, $C^4H^4S^2$, correspondant à l'aldéhyde, et deux modifications polymériques,

$$(C^4H^4S^2)^2, (C^4H^4S^2)^3,$$

qui répondent respectivement à un dialdéhyde et au paraldéhyde.

L'action de l'acide sulfhydrique sur l'aldéhyde éthylique a été étudiée par plusieurs chimistes, notamment par Weindenbusch, Pinner et Klinger. La réaction est complexe : l'oxygène aldéhydique est bien remplacé par du soufre, mais les auteurs ne sont pas d'accord sur la nature des produits formés.

Lorsque l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution aqueuse d'aldéhyde, il se sépare une huile épaisse, *l'aldéhyde sulfuré brut* de Weidenburch.

D'après Pinner, c'est une combinaison d'aldéhyde et d'aldéhyde sulfuré,

$$C^4H^4O^2.C^4H^4S^2,$$

qui se dédouble sous l'influence de l'acide sulfurique en donnant de l'aldéhyde et le *thialdéhyde solide* d'Hofmann, $3(C^4H^4S^2)$.

Suivant Klinger, le produit qui se forme répond sensiblement, d'après sa densité de vapeur, à la formule

$$C^8H^8S^4,$$

corps qui se transforme, au contact du chlorure d'acétyle ou de benzoyle, en thialdéhyde β, fusible à 125-126° et bouillant à 145-150°.

Le *trisulfaldéhyde solide*, $C^{12}H^{12}S^6$, obtenu en traitant par l'acide chlorhydrique l'aldéhyde sulfuré brut, cristallise en aiguilles à odeur désagréable. Il commence à distiller vers 205° et se décompose à 260°; on peut cependant le distiller dans un courant de vapeur d'eau.

Il prend encore naissance lorsque l'on attaque le paraldéhyde par l'acide sulfhydrique.

En décomposant sa solution alcoolique par une solution également alcoolique de nitrate d'argent, on obtient par refroidissement un composé argentique formé de cristaux brillants ayant pour formule

$$C^{12}H^{12}S^6.2AzAgO^6.$$

A l'origine, on avait admis pour l'aldéhyde sulfuré la formule

$$C^4H^4S^2.$$

Mais la densité de vapeur, déterminée par Hofmann, conduit à tripler cette formule [1]. On a admis depuis deux modifications isomériques α et β.

α. *Thialdéhyde* $(C^4H^4S^2)^3$.

D'après Pinner, lorsque l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution aqueuse et concentrée d'aldéhyde, il se forme une huile dense qui se concrète à — 8° et qui fond à — 2°.

Il admet, comme on l'a vu plus haut, que c'est une combinaison d'aldéhyde et de sulfaldéhyde. Ce corps commence à bouillir vers 35°, mais il se décompose en fournissant d'abord de l'aldéhyde pur; traité par les acides, il se dédouble en aldéhyde et en sulfaldéhyde tricondensé; aussi, obtient-on immédiatement ce dernier corps lorsque l'on fait réagir l'acide sulfhydrique sur une solution concentrée d'aldéhyde, en présence d'un acide.

Le thialdéhyde α s'obtient plus facilement encore en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution concentrée d'aldéhyde, en présence d'un peu d'iode.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 101°, bouillant à 246-247°; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6.

Il est oxydé par l'acide azotique, qui le transforme en soufre, aldéhyde, acides carbonique, acétique, oxalique et sulfurique.

Il fournit avec l'azotate d'argent deux sels argentiques ayant pour formules

$$(C^4H^4S^2)^3AzAgO^6$$
$$(C^4H^4S^2)^3 3AzAgO^6,$$

sels qui reproduisent leur générateur lorsqu'on les chauffe avec du chlorure de sodium.

β. *Thialdéhyde*, $(C^4H^4S^2)^3$.

Klinger admet que cette modification se produit au contact du thialdéhyde brut avec le chlorure d'acétyle.

Il cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles fusibles à 125°, bouillant à 245-246° presque sans décomposition.

Il fournit, comme son congénère, deux sels argentiques de même formule.

Chauffé avec du cuivre, il donne du sulfure de cuivre et du pseudobutylène.

ALDÉHYDE-SULFITES

L'une des propriétés les plus remarquables de l'aldéhyde est celle qu'il possède de pouvoir se combiner directement aux bisulfites alcalins, propriété découverte par Bertagnini en 1852. Cette propriété est générale, car elle appartient à beaucoup d'aldéhydes, ce qui l'a fait considérer avec raison comme un des caractères de la fonction aldéhydique.

Il suffit, par exemple, d'agiter une solution aqueuse d'aldéhyde avec une solution

1. Bulletin de la Soc. Ch., t. XIV, 219.

concentrée de bisulfite de sodium pour obtenir une masse cristalline, qui répond à la formule

$$C^4H^4O^2.S^2NaHO^6.Aq.$$

Erlenmeyer a émis l'opinion que cette combinaison constitue un acide sulfoné analogue aux lactates, et il a proposé, en conséquence, les formules atomiques suivantes :

CH^3	CH^3
|	|
$CH.OH$	$CH.OH$
|	|
SO^3Na	CO^2Na
Aldéhyde-sulfite de Na.	Lactate de sodium.

On sait que l'acide lactique se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu vers 130°, en aldéhyde et en acide formique, de même que les aldéhydes sulfites le scindent en aldéhyde et en acide sulfureux.

Bunte a étudié les aldéhydes sulfites. Il les a obtenus en ajoutant directement de l'aldéhyde aux bisulfites et en concentrant dans le vide ou en ajoutant simplement de l'alcool à la solution.

Aldéhyde-sulfite de potassium, $C^4H^4O^2.S^2KHO^6$.

Cristaux durs, confus, microscopiques, paraissant formés d'aiguilles groupées en cristaux. Ils se décomposent à 100°, ainsi que leur solution, en dégageant de l'aldéhyde, de l'acide sulfureux, et en laissant un résidu de sulfite neutre de potassium.

Aldéhyde sulfite de sodium. $2(C^4H^4O^2S^2NaHO^6).H^2O^2$.

L'aldéhyde et le bisulfite de sodium se combinent aisément en solution concentrée, avec élévation de température. A l'évaporation lente, on obtient des lamelles d'un aspect gras ; par l'addition de l'alcool, il se produit des lamelles nacrées.

Cette combinaison est mise à profit pour purifier les aldéhydes, car elle se fait aussi facilement avec un grand nombre d'aldéhydes et même d'acétones : il suffit de la traiter par un alcali ou un carbonate alcalin pour faire reparaître l'aldéhyde, le bisulfite étant transformé en sulfite neutre.

On obtient encore l'aldéhyde-sulfite de sodium, comme produit secondaire, lorsqu'on fait réagir le sulfite neutre de sodium sur le chlorure d'éthylidène. Le produit de la réaction renferme de l'acide sulfureux libre ; on y ajoute de l'acide sulfurique pour décomposer l'excès de sulfite, puis on soumet le tout à l'évaporation. On constate que, dans cette réaction, il se sépare de l'aldéhyde, et qu'il se forme de l'α. chloréthylsulfonate de sodium, corps qui produit directement de l'aldéhyde-sulfite sous l'influence de l'eau :

$$C^4H^4Cl^2 + S^2Na^2O^6 = NaCl + C^4H^3Cl.S^2NaHO^6$$
$$C^4H^3Cl.S^2NaHO^6 + H^2O^2 = HCl + C^4H^4O^2SNaHO^6.$$

Aldéhyde-sulfite de baryum, $C^4H^4O^2S^2BaHO^6$.

Pour le préparer, on neutralise par la baryte une solution d'acide sulfureux et

d'aldéhyde ; on filtre le soluté ; on y ajoute ensuite de l'alcool qui détermine la formation d'un précipité cristalin, d'un aspect nacré.

La solution aqueuse de ce sel se décompose à l'ébullition avec dépôt de sulfite de baryum ; un excès de baryte produit le même effet, mais non les acides carbonique et sulfureux ; enfin, le soluté s'oxyde lentement à l'air, avec dépôt de sulfate de baryum.

Aldéhyde-sulfite d'ammonium, $C^4H^4O^2, S^2O^4AzH^3$.

Ce sel cristallise de sa solution, par évaporation sous une cloche sulfurique, en petites aiguilles très solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

Il renferme une molécule d'eau en moins que les autres aldéhydes, le sel normal, $C^4H^4O^2, S^2(HAzH^4)O^6$, n'ayant pu être obtenu.

Il a donc la composition du sulfate d'aldéhyde-ammonium de Redtembacher, dont il présente aussi l'aspect, mais ces deux sels sont isomériques, d'après Bunte. En effet, tandis que le premier se dissout à 16° dans 16 parties d'eau, le second en exige quatre fois moins ; chauffé au bain-marie, celui-là reste inaltéré, tandis que celui de Redtembacher, au contraire, perd jusqu'à 78 pour 100 de son poids et laisse encore comme résidu une masse résineuse brune.

Petersen[1] avait déjà obtenu autrefois une modification stable, probablement identique avec celle de Bunte, en faisant passer un courant d'acide sulfureux à travers de l'aldéhyde-ammoniaque en solution très concentrée.

On remarquera que ces sels sont isomériques avec la taurine et avec l'isotaurine de Kind.

Aldéhyde-sulfite d'aniline.

Les sulfites d'alcaloïdes peuvent réagir sur l'aldéhyde et donner des composés définis (H. Schiff).

C'est ainsi que l'aldéhyde réagit énergiquement sur le sulfite d'aniline sec ou hydraté ; le mélange s'échauffe et constitue bientôt une masse brune, qui est surtout formée d'*éthylidène-diphénamine*. On modère la réaction en ajoutant à une solution éthérée de sulfite d'aniline anhydre, par petites portions, une solution éthérée d'aldéhyde. Il se dépose en petits cristaux prismatiques, incolores, résultant de la combinaison pure et simple des deux corps réagissants,

$$S^2O^4C^{12}H^7Az, C^4H^4O^2,$$

Sous l'influence de la chaleur, ce corps se transforme en diéthylidène-diphénylamine :

$$2\,(S^2O^4C^{12}H^7Az, C^4H^4O^2) = Az^2 \begin{cases} 2\,C^4H^4 \\ 2\,C^4H^4 + 2\,H^2O^2 + 2S^2O^4. \end{cases}$$

1. Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CII, 307 ; 1856.

ALDÉHYDE-AMMONIAQUE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^4H^4O^2AzH^3$
Atom. . . . . . $C^2H^4OAzH^3 = CH^3C \begin{cases} OH \\ AzH^2 \end{cases}$.

On a vu que la propriété que possède l'aldéhyde de s'unir à l'ammoniaque avait été mise à profit dès l'origine par Liebig, comme moyen de purification.

Cette combinaison se forme lorsque l'on fait passer en courant d'ammoniaque dans une solution éthérée d'aldéhyde. On obtient ainsi de gros rhomboèdres, très solubles dans l'eau, fusibles vers 75° et distillant sans décomposition, au voisinage de l'eau bouillante.

Lorsque l'on prend sa densité de vapeur à 185°, on la trouve égale à 27.77, au lieu de 30.5, ce qui indique un commencement de dissociation à cette température (Schrœder).

L'aldéhyde-ammoniaque est peu stable, car il s'altère facilement à l'air. L'altération n'est due ni à l'oxygène, ni à la vapeur d'eau, comme on pourrait le croire, mais bien à l'acide carbonique, qui déplace lentement l'aldéhyde, avec formation de carbonate d'ammoniaque. C'est l'aldéhyde ainsi déplacé qui entre en réaction avec le produit non décomposé pour engendrer des *oxaldines*. En effet, lorsque l'on ajoute de l'aldéhyde à une solution aqueuse d'aldéhyde-ammoniaque, le mélange prend au bout de quelques jours une coloration brun rougeâtre, à laquelle succède bientôt un abondant dépôt amorphe. Aussi, dans la préparation de l'aldéhyde-ammoniaque, est-il bon d'avoir toujours la précaution d'opérer en présence d'un excès d'ammoniaque, afin d'éviter la formation de produits sirupeux, d'une couleur rouge orangé (Liubawine).

A froid, une lessive de soude est sans action sur l'aldéhyde-ammoniaque ; à chaud, il se dégage de l'ammoniaque. Les acides étendus se comportent de la même manière, sous l'influence de la chaleur.

L'aldéhyde-ammoniaque se combine avec le nitrate d'argent (Wallach). Pour obtenir cette combinaison, Goldsmidt conseille d'opérer ainsi qu'il suit : On dissout l'aldéhyde dans son volume d'alcool, on ajoute un demi-volume d'ammoniaque, puis, sans agiter, une solution de nitrate d'argent. Au bout de quelque temps, il se dépose de belles lames nacrées dont le poids répond sensiblement à celui du nitrate employé. Pour opérer la purification, on dissout ces cristaux dans l'ammoniaque et l'on évapore sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique ; il se dépose bientôt des prismes clinorhombiques qui s'altèrent à l'air et noircissent à 100°. Toutefois, à l'état sec ils sont stables, même à la lumière.

Goldschmidt admet la formule suivante,

$$2\,(C^8H^{10}Az^3O^6Ag) + H^2O^2,$$

tandis que Mixter, d'après ses analyses, conclut à une formule encore plus compliquée :

$$8\,(C^8H^{10}Az^5H^6Ag) + 5H^2O^2.$$

La solution de ce sel argentique donne à l'ébullition un précipité miroitant d'argent métallique.

Lorsque l'on fait réagir l'iodure de méthyle (3 mol.) sur l'aldéhyde-ammoniaque, en présence de l'éthylate de sodium (2 mol.), on obtient un liquide dans lequel le sublimé fait naître un précipité qui constitue l'iodomercurate d'une base nouvelle; ce sel a été converti en sulfate, puis en carbonate, et enfin, en un chloroplatinate dont l'analyse conduit pour la base à la formule

$$C^{20}H^{28}Az^2O^4.$$

Il se produit, dans la même réaction, un précipité cristallin, soluble dans l'alcool faible, ayant pour formule $C^{10}H^{14}AzO^2I$, iodure d'une base nouvelle, $C^{10}H^{15}AzO^4$, à laquelle on a donné le nom d'*isocholine* (G. Meyer).

L'aldéhyde-ammoniaque engendre plusieurs dérivés dont les plus importants sont : l'hydracétamide, les oxyaldines, la carbothialdine et la thialdine.

Hydracétamide.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{12}Az^2$
Atom. . . . $C^6H^{12}Az^2 = C^2H^4 \lt \begin{matrix} Az = C^2H^4 \\ Az = C^2H^4. \end{matrix}$

Syn. : *Aldéhydine* de Strecker.

Lorsque l'on abandonne, pendant 5 à 6 mois, une solution alcoolique d'aldéhyde et d'ammoniaque en excès, il se produit une coloration d'un rouge orangé et il se dégage une odeur de chlorure de cyanogène. On distille au bain-marie à 60-70°, jusqu'à réduction des 5/6, puis on abandonne le résidu à l'évaporation dans des vases plats, à la température ordinaire. Le corps qui se dépose est l'*hydracétamide* (H. Schiff). Pour le purifier, on le lave à l'éther et on le dissout dans une dissolution très étendue de potasse dans l'alcool absolu; on précipite la potasse par l'acide carbonique, on concentre à basse température et on dessèche le résidu dans le vide.

C'est une poudre amorphe, hygroscopique, d'un jaune gris, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, prenant à chaud une odeur caractéristique qui rappelle celle des bases volatiles. Sa solution aqueuse, qui est très amère, est sans action sur le papier de tournesol, bien qu'elle jouisse de propriétés basiques, car elle se combine aisément avec les acides.

Le sulfate a pour formule

$$C^{12}H^{12}Az^2, S^2H^2O^8.$$

Soumis à la distillation sèche, il fournit des produits gazeux, ainsi que des bases huileuses, qui répandent une forte odeur de quinoléine.

Le chlorhydrate a pour formule $C^{12}H^{12}Az^2, 2HCl$.

Le chloroplatinate, $PtCl^2C^{12}H^{12}Az^2, HCl$, est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, perdant de l'acide chlorhydrique à la température de 100°.

L'oxalate, $C^{12}H^{12}Az^2C^2H^2O^8$, est une poudre granuleuse, soluble dans l'eau.

L'hydracétamide se combine aussi avec les chlorures d'or et de mercure, la dis-

solution aqueuse de la première de ces combinaisons étant réduite à l'ébullition. Avec l'acide picrique, on obtient un précipité jaune floconneux.

Il perd de l'ammoniaque dans plusieurs circonstances. Par exemple, la dissolution aqueuse de son chlorhydrate, à l'ébullition, fixe une molécule d'eau, conformément à l'équation suivante :

$$C^{12}H^{12}Az^2, 2HCl + H^2O^2 = AzH^4O + C^{12}H^{11}AzO^2, HCl.$$

Il se forme ainsi une base nouvelle qui appartient à la série désignée par Schiff sous le nom d'*oxaldines*.

OXYALDINES.

Oxytrialdine. $C^{12}H^{11}AzO^2$; en atomes :

$$C^6H^{11}AzO = C^2H^4 \Big\langle {Az = (C^2H^3)^2 \atop OH}.$$

Elle se forme lorsque l'on abandonne pendant longtemps une solution alcoolique d'aldéhyde-ammoniaque avec de l'aldéhyde, à une température de 50 à 60° :

$$C^4H^4O^2AzH^3 + 2C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^{12}H^{11}AzO^2.$$

Elle prend directement naissance, aux dépens de l'hydracétamide, lorsque l'on évapore à feu nu la solution obtenue par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'aldéhyde :

$$C^{12}H^{12}Az^2 + H^2O^2 = C^{12}H^{11}AzO^2 + AzH^3.$$

Il ne reste plus, pour terminer l'opération, qu'à ajouter de la potasse pour précipiter l'oxytrialdine sous forme d'une masse brune, résineuse, que l'on purifie ensuite comme l'hydracétamide. Elle ressemble à cette dernière par ses caractères extérieurs ; toutefois, elle est plus foncée, moins hygroscopique. Elle est peu soluble dans l'eau, à peine dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, davantage dans le chloroforme ; par contre, elle est très soluble dans l'alcool.

C'est une base faible dont les sels sont pour la plupart solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le sulfate a pour formule $2\,C^{12}H^{11}AzO^2.S^2H^2O^8$.

Le chlorhydrate, $C^{12}H^{11}AzO^2.HCl$.

L'oxalate est amorphe, brun rouge, soluble dans l'eau.

Le chloroplatinate se présente sous forme d'un précipité floconneux, rouge brun, nsoluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'oxytrialdine est assez stable, car elle ne s'altère pas sensiblement au-dessous de 150° ; au delà de cette température, elle se décompose, en fournissant une certaine quantité d'oxytétraldine et d'oxypentaldine.

Le perchlorure de phosphore n'agit que difficilement sur elle ; avec l'acide iodhydrique, il se produit une décomposition complexe.

Oxytétraldine $C^{16}H^{15}AzO^2$; en atomes, $C^8H^{15}AzO$.

Lorsque l'on chauffe pendant 24 heures, à 110-120°, un mélange à poids égaux d'aldéhyde-ammoniaque et d'alcool, il se forme un mélange d'oxytétraldine et d'oxypentaldine, la première étant beaucoup plus soluble dans l'eau que la seconde, mais moins que l'oxytrialdine, ce qui permet d'effectuer la séparation.

L'oxytétraldine n'a pas d'action sur le tournesol. C'est une base faible qui paraît toutefois se combiner avec l'acide carbonique, car l'eau de Seltz la dissout abondamment.

Elle se combine aux acides chlorhydrique et oxalique, aux chlorures d'or et de platine, etc.

Son oxalate, d'après Schiff, a pour formule $C^{16}H^{15}AzO^2$, et $C^{32}H^{24}Az^2O^2.C^2O^6$, d'après Heintz et Wislicenus.

Chauffée vers 150° pendant quelque temps, elle se décompose en partie d'après l'équation suivante :

$$5C^{16}H^{15}AzO^2 = AzH^3 + H^2O^2 + 4C^{20}H^{15}AzO^2.$$

Oxypentaldine $C^{20}H^{15}AzO^2$; en atomes, $C^{10}H^{15}AzO$.

Substance amorphe, brillante, d'un brun foncé, non hygroscopique, à peine soluble dans l'alcool, dans les acides faibles, ainsi que dans l'eau chargée d'acide carbonique. Elle est inodore, sa saveur est légèrement amère.

Ses sels, qui sont peu stables et en partie dissociés par l'eau, sont amorphes, bruns, solubles dans l'eau. Le picrate, qui a pour formule

$$C^{20}H^{15}AzO^2.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

se présente sous la forme d'une masse floconneuse, jaunâtre.

Son acétate, décomposé par la chaleur à une température élevée, fournit un mélange d'oxyaldines (H. Schiff).

On peut se rendre compte de la formation des oxyaldines et de leurs rapports avec l'aldéhyde-ammoniaque, au moyen des formules suivantes :

Aldéhyde-ammoniaque	$C^4H^4O^2 + AzH^3 = C^4H^7AzO^2$
Oxydialdine (inconnue)	$2C^4H^4O^2 + AzH^3 = C^8H^9AzO^2 + H^2O^2$
Oxytrialdine.	$3C^4H^4O^2 + AzH^3 = C^{12}H^{11}AzO^2 + 2H^2O^2$
Oxytétraldine. . . .	$4C^4H^4O^2 + AzH^3 = C^{16}H^{15}AzO^2 + 3H^2O^2$
Oxypentaldine . . .	$5C^4H^4O^2 + AzH^3 = C^{20}H^{16}AzO^2 + 4H^2O^2.$

Lorsque l'on fait bouillir ces dérivés aldéhydriques avec la potasse, ou mieux avec de la chaux sodée, il se dégage des vapeurs douées d'une odeur pénétrante, parmi lesquelles on a constaté la présence de la triméthylamine, de la pyridine, de la quinoléine, de la picoline. Il se forme également des carbures acétyléniques de de la formule $n\,(C^4H^2)$.

Carbothialdine.

$C^{10}H^{10}Az^2S^4$.

Dissous dans l'alcool et additionné de sulfure de carbone, l'aldéhydate-d'ammoniaque perd immédiatement sa réaction alcaline; le mélange l'échauffe sensiblement et abandonne bientôt des cristaux de *carbothialdine* (Redtembacher et Liebig). Elle résulte de l'union de 2 molécules d'aldéhydate avec une molécule de sulfure, moins deux molécules d'eau :

$$2(C^4H^4O^2AzH^3) + C^2S^4 = 2H^2O^2 + C^{10}H^{10}Az^2S^4.$$

Mulder a obtenu le même corps en traitant par l'aldéhyde le thiosulfocarbamate d'ammonium :

$$C^2S^4 2AzH^3 + 2C^4H^4O^2 + C^{10}H^{10}Az^2S^4.$$

Il lui donne le nom de *thiosulfocarbamate de diéthylidène-ammonium* et lui assigne la formule atomique suivante :

$$C^5H^{10}Az^2S^2 = CS \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ S.Az(C^2H^4)^2. \end{matrix} \right.$$

La carbothialdine est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool bouillant; elle est soluble dans les acides à la manière des bases et elle est précipitée de ces solutions par les alcalis, ainsi que par l'ammoniaque.

C'est un corps peu stable : chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il se décompose en aldéhyde, ammoniaque et sulfure de carbone :

$$C^{10}H^{10}Az^2S^4 + 2H^2O^2 = 2C^4H^4O^2 + C^2S^4 + 2AzH^3.$$

La solution alcoolique, additionnée d'acide oxalique, puis d'éther, abandonne de l'oxalate d'ammoniaque.

Le permanganate l'oxyde et la détruit, avec production d'aldéhyde, d'acide sulfurique, d'acide carbonique, d'acide acétique et de cyanure de potassium (Guareschi).

Traitée par le chlorure ferrique, en solution chlorhydrique, elle se transforme en disulfure sulfocarbamique (Zeize).

La solution alcoolique donne avec les sels de cuivre un précipité vert; avec l'azotate d'argent, un précipité verdâtre, qui se change bientôt en sulfure d'argent; avec le sublimé corrosif, un précipité cristallin, jaunâtre.

D'après Claus et Henn, le précipité mercurique donne à l'ébullition du sulfure de mercure, et, en même temps, de l'aldéhyde, du sel ammoniac, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfocyanique.

THIALDINE

$C^{12}H^{13}AzS^{4}$.

La thialdine, découverte par Liebig et Wœhler, a été étudiée depuis par plusieurs chimistes, notamment par Brusewitz et Cathander, H. Schiff, Fluckiger.

C'est un corps neutre qui résulte de l'union de trois molécules d'aldéhyde, une molécule d'ammoniaque, deux molécules d'hydrogène sulfuré, moins trois molécules d'eau :

$$3C^{4}H^{4}O^{2} + AzH^{3} + 2H^{2}S^{2} - 3H^{2}O^{2} = C^{12}H^{13}AzS^{4}.$$

Pour la préparer, on dissout l'aldéhydate d'ammoniaque dans 12 à 15 p. d'eau, on ajoute 12 à 15 gouttes d'ammoniaque par 30 grammes de solution, puis on fait passer lentement dans cette dernière un courant d'acide sulfhydrique, jusqu'à ce que le mélange devienne laiteux et qu'il commence à se déposer des cristaux. Après 4 ou 5 heures, le liquide s'est complètement éclairci et l'opération est terminée. On lave les cristaux à l'eau froide, on les dessèche et on les purifie dans de l'éther additionné d'un peu d'alcool.

Il arrive parfois qu'il ne se dépose pas de cristaux et que l'on obtient un produit huileux, fétide. Pour en extraire la thialdine qu'il renferme, on l'agite avec son volume d'éther et on ajoute de l'acide chlorhydrique : il se forme aussitôt une bouillie cristalline de chlorhydrate de thialdine qu'on lave à l'éther et que l'on décompose par l'ammoniaque, ce qui met la thialdine en liberté.

La thialdine se présente sous la forme de gros cristaux rhombiques, diaphanes, brillants, incolores, très réfringents; leur odeur est aromatique, mais désagréable; leur densité est de 1,191. Ils fondent à 43° et se décomposent à la distillation; néanmoins, on peut les volatiliser dans un courant de vapeur d'eau.

La thialdine est très peu soluble dans l'eau, plus facilement dans l'alcool, encore mieux dans l'éther.

Sa solution alcoolique n'est pas immédiatement précipitée par l'acétate de plomb, mais il se forme bientôt un dépôt qui passe du jaune au rouge, puis au noir. Avec l'azotate d'argent, il se forme un précipité blanc qui noircit ensuite; à l'ébullition, on obtient de l'aldéhyde et du sulfure d'argent. Avec le chlorure mercurique, on a un précipité blanc qui passe au jaune; avec le chlorure de platine, il se forme lentement un précipité jaune sale.

Le permanganate de potassium engendre de l'acide sulfurique, de l'acide acétique et de l'éthylénosulfate de potassium.

Bien que la thialdine soit neutre, elle forme aisément des sels avec les acides. Ces combinaisons, signalées par Liebig et Wœhler, ont été étudiées par Brusewitz et Cathander; toutes résultent de l'union d'une molécule de thialdine avec une molécule d'acide.

Dissoute dans l'iodure de méthyle, étendu de son volume d'éther, la thialdine est changée en iodure de méthylthialdine au bout de 24 heures (Hofmann) :

$$C^{12}H^{13}AzS^{4} + C^{2}H^{3}I = C^{12}H^{16}AzS^{4},I.$$

C'est pour cette raison qu'Hofmann considère la thialdine comme une base tertiaire, $(C^{12}H^{13}S^{4})'''Az$.

Pour H. Schiff, elle résulte de la substitution de trois radicaux monoatomiques à trois atomes d'hydrogène de l'ammoniaque, d'où la formule :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^{4}H^{4}S.SH\\C^{4}H^{4}S.SH\\C^{4}H^{3}\end{array}\right. ; \quad \text{en atomes : } Az\left\{\begin{array}{l}C^{2}H^{4},SH\\C^{2}H^{4},SH\\C^{2}H^{3}.\end{array}\right.$$

Mais ces formules rationnelles, improprement dites de constitution, ne sont pas suffisamment justifiées.

En remplaçant l'aldéhyde ordinaire par d'autres aldéhydes, comme l'aldéhyde valérique, l'œnanthol, on obtient des corps analogues à la thialdine ; on peut même substituer à l'ammoniaque la méthylamine ou l'éthylamine.

En faisant passer, par exemple, un courant d'acide sulfhydrique dans un mélange d'aldéhyde et d'éthylamine, il se produit de l'*éthylthialdine*,

$$C^{12}H^{12}(C^{4}H^{5})AzS^{4}.$$

Enfin, en remplaçant dans la préparation de la thialdine l'acide sulfhydrique par l'acide sélénhydrique, il se dépose de petits cristaux peu stables de *sélénaldine*,

$$C^{12}H^{13}AzSe^{4}.$$

DÉRIVÉS ACÉTIQUES.

ALDÉHYDE DIACÉTIQUE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{l}\text{Équiv. . . . } C^{12}H^{10}O^{8}=C^{4}H^{4}O^{2}[C^{4}H^{2}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})]\\ \text{Atom . . . . } C^{6}H^{10}O^{4}=CH^{3}.CH\left\{\begin{array}{l}O.C^{2}H^{3}O\\O.C^{2}H^{3}O\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Syn. : *Diacétate d'éthylidène*.

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, vers 180°, une molécule d'aldéhyde avec une molécule d'anhydride acétique, la combinaison s'effectue sans élimination d'eau :

$$C^{8}H^{6}O^{6}+C^{4}H^{4}O^{2}=C^{12}H^{10}O^{8},$$

équation qui revient à la suivante :

$$2C^{4}H^{4}O^{4}+C^{4}H^{4}O^{2}=C^{12}H^{10}O^{8}+H^{2}O^{2}.$$

Pour isoler la combinaison formée, on soumet le liquide brun des tubes à la distillation fractionnée, afin de séparer l'aldéhyde et l'anhydride, qui ne sont pas entrés en réaction ; la température s'élève rapidement de 140 à 160°, et les dernières portions passent vers 170°. On lave à l'eau chaude la portion qui distille au-dessus de 140°, on la déshydrate sur du chlorure de calcium et on la rectifie (Geuther).

On obtient ainsi un liquide bouillant à 168°,8, doué d'une odeur à la fois empy-

reumatique et alliacée, possédant une réaction faiblement acide. Il est isomérique avec le glycol diacétique de Wurtz.

Il n'est pas très stable, car il se décompose par des distillations répétées; d'ailleurs, au contact de l'eau, il se dédouble lentement en fournissant de l'acide acétique.

Chauffé avec de la potasse, il brunit, donne comme résidu un acétate alcalin et répand l'odeur que dégage l'aldéhyde lui-même lorsqu'il est soumis à l'action des alcalis. La baryte anhydre ne l'attaque pas, mais lorsque l'on ajoute un peu d'eau, le mélange brunit, comme avec la potasse caustique.

Chauffé avec l'ammoniaque et le nitrate d'argent, l'aldéhyde diacétique donne un dépôt d'argent métallique.

ALDÉHYDE-CHLORACÉTYLE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \dots\dots & C^8H^7ClO^4 = C^4H^4O^2(C^4HCl^3O^2) \\ \text{Atom.} \dots\dots & C^4H^7ClO^2 = CH^3.CH \begin{cases} O.C^2H^3O \\ Cl \end{cases} \end{cases}$$

Syn. : *Chloracétaldéhyde — Acétochlorhydrine d'éthylidène.*

L'aldéhyde et le chlorure acétique, chauffés à 100° dans des tubes scellés, se combinent intégralement (Maxwell Simpson).

D'après Wurtz, le corps qui prend naissance, dans ces conditions, se forme également lorsque l'on fait réagir le chlore sur l'aldéhyde.

C'est un liquide plus léger que l'eau, bouillant à 120-124°. Les alcalis le décomposent en aldéhyde, acides chlorhydrique et acétique.

A 120°, le chlore, en présence d'un peu d'iode, fournit un dérivé acétique trichloré, ayant pour formule $C^8H^5Cl^3O^4$; en atomes,

$$C^4H^5Cl^3O^2 = CHCl^2.CHCl.C^2A^3O^2,$$

sorte d'acétate bouillant à 250-280°, que l'eau dédouble à l'ébullition en donnant de l'acide acétique (Kessel).

Le brome se comporte de la même manière.

Lorsque l'on chauffe une solution d'acétate de potassium et d'aldéhyde-chloracétyle, il y a formation d'aldéhyde diacétique :

$$C^4H^4O^2(C^4H^3Cl^2O) + C^4H^3KO^4 = KCl + C^4H^4O^2[C^4H^2O^2(C^4H^4O^4)].$$

ALDÉHYDE-BROMACÉTYLE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \dots\dots & C^8H^7BrO^4 = C^4H^4O^2(C^4H^3BrO^2) \\ \text{Atom.} \dots\dots & C^4H^7BrO^2 = C^2H^4O^2.C^2H^3BrO^2. \end{cases}$$

Syn. : *Bromacétaldéhyde — Acétobromhydrine d'éthylidène.*

Dans le but d'étudier la nature des corps obtenus par l'action du perbromure de phosphore sur l'aldéhyde, Tawildarow a essayé d'obtenir ce corps par synthèse, par

l'attaque en tubes scellés de quantités équivalentes d'aldéhyde et de bromure d'acétyle : on chauffe d'abord au bain-marie, puis vers 130° ; la moyenne partie du produit, très peu stable du reste, qui distille entre 135 et 145°, donne à l'analyse des chiffres qui conduisent à la formule

$$C^8H^7BrO^4.$$

Lorsque l'on attaque l'aldéhyde par le perbromure de phosphore, la réaction est très violente et il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance. Après avoir détruit, par l'addition de l'eau, les dérivés bromés du phosphore existant dans la liqueur, on obtient finalement deux couches : la plus dense, qui se décompose en partie à la distillation, même dans un courant de vapeur d'eau, n'est autre chose que l'aldéhyde-bromacétyle. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^4H^4O^2 + PhBr^5 = PhBr^3 + HBr + C^8H^7BrO^4.$$

C'est un corps que l'eau dissout, mais avec décomposition partielle, et que les alcalis résinifient facilement.

Il réagit sur l'éthylate de sodium en donnant de l'acétate de sodium et de l'acétal (Tawildarow) :

$$C^4H^4O^2(C^4H^3BrO^2) + 2C^4H^5NaO^2 = NaBr + C^4H^4O^2[C^4H^4(C^4H^6O^2)] + C^4H^3NaO^4.$$

L'aldéhyde-chloracétyle et l'aldéhyde-bromacétyle fournissent par substitution plusieurs dérivés bromés :

1° Un *dérivé dibromé*, $C^8H^6Br^2O^4$; en atomes,

$$C^4H^6Br^2O^2 = CH^2Br.CO.CHBr.CH^3.$$

D'après Kessel, il se forme lorsque l'on ajoute goutte à goutte du brome dans de l'aldéhyde-bromacétyle, chauffé à 100-103°.

Il bout à 130-135°, sous la pression de 0,360 ; il ne peut être distillé sans décomposition à la pression normale ; sa densité à 17° est égale à 1,962. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu ; cette solution, à l'ébullition, fournit plusieurs produits, notamment de l'éther bromé, de l'acétal et de l'aldéhyde crotonique.

2° Un *dérivé tribromé*, $C^8H^5Br^3O^4$, qui se forme lorsque l'on chauffe le corps précédent vers 120° avec une molécule de brome.

Liquide huileux, à odeur pénétrante, qui ne peut être distillé et que l'eau ou l'alcool décompose à l'ébullition, avec régénération d'aldéhyde.

3° Un *dérivé tétrabromé*, $C^8H^4Br^4O^4$, qui s'obtient en chauffant à 160° le dérivé dibromé avec deux molécules de brome :

$$C^8H^6Br^2O^4 + 2Br^2 = 2HBr + C^8H^4Br^4O^4.$$

4° Enfin, avec trois molécules de brome, vers 170°, on obtient un *dérivé pentabromé*, $C^8H^3Br^5O^4$; avec 4 molécules de brome, à 195-198°, un *dérivé hexabromé*, $C^8H^2Br^6O^4$ (Kessel).

ALDÉHYDE PROPYLIQUE

Formules { Équiv. . . . $C^6H^6O^2$
Atom . . . . $C^3H^6O = C^2H^5\text{-}COH$.

Syn. : *Propionaldéhyde — Hydrure de propionyle — Aldéhyde propionique.*

Historique.

Ce corps, dont l'histoire est encore incomplète, a été signalé pour la première fois par Limpricht, qui l'a obtenu en appliquant la méthode de Piria, c'est-à-dire en soumettant à la distillation un mélange de propionate de baryum et de formiate de chaux; mais, dans cette réaction, il se forme simultanément des homologues supérieurs, comme l'aldéhyde valérianique.

En préparant l'aldéhyde butylique par la distillation d'un mélange de butyrate et de formiate de chaux, Michaelson a isolé un liquide bouillant entre 54 et 63°, d'une densité de 0,8284 à zéro, ayant pour densité de vapeur 2,03 (Théorie pour $C^6H^6O^2$: 2,01), se transformant en propionate d'argent sous l'influence de l'oxyde d'argent. Ce produit, ainsi préparé, est impur, car il est difficile de le séparer de l'aldéhyde butylique qu'il renferme.

Dans la distillation sèche des matières albuminoïdes avec l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, Guckelberger a obtenu, entre autres produits, un liquide limpide, bouillant de 55 à 65°, ayant pour densité 0,79 à 15°; il le considère comme de l'aldéhyde propylique.

En chauffant à 220°, en tubes scellés, un volume de chlorure de propylène avec 20 volumes d'eau, Linnemann a observé la formation de l'aldéhyde propylique et de l'acétane.

Enfin, dans la préparation de l'acide bromocrotonique au moyen de l'acide citraconique, Friedrich a toujours obtenu, outre cet acide, un liquide volatil bouillant vers 65°, qu'il considère comme de l'aldéhyde propylique[1]. La production de ce liquide, qui est constante, pouvait résulter de la fixation d'une molécule d'eau sur l'acide citradibromopyrotartrique :

$$C^{10}H^4Br^2K^2O^8 + H^2O^2 = 2KBr + 2C^2O^4 + C^6H^6O^2.$$

Mais il est plus probable qu'elle résulte de la décomposition d'un acide monobromocitraconique sous l'influence de la potasse :

$$C^{10}H^5BrO^8 + KHO^2 = KBr + 2C^2O^4 + C^6H^6O^2.$$

L'aldéhyde propylique a été surtout étudié par Rossi, Linnemann, Is. Pierre et Puchot, Waage.

1. Liebig's Annalen der Chemie, t. CCIII, p. 251.

Préparation.

Rossi conseille d'opérer ainsi qu'il suit : on soumet à la distillation sèche, par petites portions de 12 à 15 grammes chaque fois, un mélange intime et parfaitement sec de propionate et de formiate de chaux. Le produit desséché, distillé sur du chlorure de calcium, est soumis à la distillation fractionnée, ce qui fournit en aldéhyde pur les 3/5 du poids du mélange. Il se forme toujours dans cette réaction un peu d'aldéhyde butylique et un liquide bouillant au voisinage de 90°, probablement le propione. En répétant cette expérience dans les mêmes conditions, avec 100 p. d'acide propionique, Linnemann a obtenu en moyenne 14 p. d'aldéhyde propylique impur, bouillant entre 41° et 55°.

On peut aussi prendre pour point de départ l'alcool propylique.

Przybytek conseille d'ajouter à 1 partie d'alcool propylique 6,7 p. d'acide sulfurique étendu de 4 à 5 p, d'eau, puis de verser ensuite dans le mélange, par petites parties, de l'acide chromique dissous dans 2 p. d'eau.

En exposant de l'alcool propylique pur à l'action combinée de l'acide sulfurique faible et du bichromate de potassium, Is. Pierre et Puchot ont obtenu, comme produit secondaire, une certaine quantité d'aldéhyde propylique ; en même temps il se forme du propionate propylique, le tout mélangé à de l'alcool non attaqué. En soumettant ce liquide brut à de nombreuses rectifications, combinées avec la déshydratation, on finit par isoler de l'aldéhyde propylique bouillant à 46°, sous la pression normale.

Il est difficile, par ce moyen, de se débarrasser complètement des dernières traces d'alcool propylique; toutefois, la séparation marche assez rapidement lorsque le mélange est parfaitement déshydraté, alors surtout que l'on est parvenu à enrichir assez le mélange pour que l'aldéhyde prédomine sur l'alcool.

Dans la préparation de l'acide propionique au moyen de l'alcool et du bichromate de potassium, Chancel a également observé la formation de l'aldéhyde propylique, surtout lorsque l'on ménage l'action oxydante. Dans ce dernier cas, on voit se former une couche huileuse, dès le début de l'opération ; on la décante, on la traite par le bisulfite de sodium, ce qui fournit une masse cristalline dont on isole, par la potasse, un liquide incolore, très mobile, bouillant vers 61-62°.

En somme, l'aldéhyde propylique impur peut donc être obtenu sans trop de difficulté de l'alcool propylique par le procédé ordinaire d'oxydation des alcools. Ses caractères, d'ailleurs, le rapprochent de son homologue inférieur et l'éloignent de son isomère, l'acétone ou aldéhyde isopropylique.

Propriétés.

L'aldéhyde propylique est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur suffocante qui rappelle un peu celle de l'aldéhyde éthylique. Il est soluble dans l'eau, mais il ne s'y dissout pas en toute proportion, car il exige 5 volumes d'eau, à la température de 20°.

En raison de la difficulté de l'obtenir à l'état de pureté parfaite, les auteurs ne sont pas complètement d'accord sur ses propriétés physiques.

D'après Chancel, il bout vers 61°; il est soluble dans l'eau, moins que l'acétone, soluble dans l'éther avec une légère élévation de température.

D'après Rossi, il bout à 49°,5, sous la pression de 0,74; sa densité à 17° est de 0,804.

Linnemann admet qu'il bout à 48°,77 (corrigé) et que sa densité est de 0,8074, à la températurs de 21°.

Pour Is. Pierre et Puchot, il bout régulièrement à 46° sous la pression normale, et il a pour poids spécifique :

à zéro	0,832
à 9°,7.	0,8192
à 32°,6.	0,7892

En calculant par interpolation, à l'aide de ces données, les volumes à diverses températures, soit en prenant pour unité le volume à zéro, soit en prenant pour unité le volume à 46°, point d'ébullition, on obtient le tableau suivant :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes.	
		(V° = 1)	(V° 46 = 1)
zéro	0,832	1	0,928
5°	0,825	1,008	0,9355
10	0,819	1,016	0,943
15	0,812	1,024	0,9505
20	0,806	1,032	0,958
25	0,800	1,040	0,966
30	0,793	1,0485	0,974
35	0,787	1,057	0,982
40	0,780	1,066	0,990
46	0,773	1,077	1.

L'aldéhyde propylique est si facilement acidifiable au contact de l'air qu'il est difficile de l'obtenir exempt d'acide propionique ; l'action est rapide sous l'influence de l'air et de la mousse de platine.

A la manière de l'aldéhyde ordinaire, il réduit le nitrate d'argent ammoniacal en déterminant un dépôt miroitant d'argent métallique, d'autant plus adhérent qu'il se dépose plus lentement.

Agité avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, il s'y dissout avec un notable dégagement de chaleur. Cette dissolution, qui ne laisse pas déposer de cristaux, même à basse température, se conserve sans altération à l'abri de l'air; traitée par le carbonate de sodium, elle abandonne de nouveau l'aldéhyde inaltéré, tandis que le carbonate de potassium noircit le produit (Rossi).

D'après Chancel, au contraire, l'aldéhyde propionique s'échauffe au contact d'une solution concentrée de bisulfite et il se dépose des cristaux nacrés, très peu solubles dans l'alcool, se décomposant au-dessous de 100° et répondant à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} S^2O^6 + 2H^2O^2.$$

Les alcalis réagissent aisément sur l'aldéhyde, surtout sous l'influence de la cha-

leur. Au contact de l'oxyde d'argent humide et récemment préparé, le mélange s'échauffe peu à peu et les parois du verre ne tardent pas à se recouvrir d'un miroir d'argent métallique, alors qu'il s'est formé une notable quantité de propionate d'argent (Michaelson).

Fortement refroidi, l'aldéhyde propionique absorbe le gaz ammoniac : il se dépose une petite quantité d'un corps blanc, amorphe, qui paraît avoir pour formule

$$C^6H^6O^2.AzH^3.$$

Lorsqu'on laisse la température s'élever au voisinage de zéro, ce corps disparaît et le liquide se sépare en deux couches : l'une inférieure, principalement formée d'eau; l'autre supérieure, incolore, douée d'une odeur repoussante, perdant sans cesse de l'ammoniaque à l'air et ne fournissant pas à l'analyse de chiffres constants. Abandonnée longtemps à l'air ou mieux dans l'acide carbonique, cette couche finit par donner des cristaux tubulaires, incolores, fusibles à 74°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau, ayant pour formule

$$C^{30}H^{29}Az^3.$$

Ils prennent sans doute naissance d'après l'équation suivante :

$$5C^6H^6O^2 + 3AzH^3 - 5H^2O^2 = C^{30}H^{29}Az^3.$$

Ce corps est d'ailleurs instable ; les acides le détruisent aisément en donnant de l'aldéhyde propionique et de la méthyléthylacroléine, $C^{12}H^{10}O^2$; avec la potasse on obtient en outre de l'ammoniaque et de la parvoline :

$$2C^{30}H^{29}Az^3 + 6H^2O^2 = 5C^6H^6O^2 + H^2 + C^{18}H^{13}Az + 5AzH^3 + C^{12}H^{10}O^2.$$

Lorsque l'on chauffe en tubes scellés, vers 120°, le produit brut de la réaction de l'ammoniaque sur l'aldéhyde propionique, il se forme un liquide brun qui fournit à la distillation fractionnée deux produits distincts : 1° à 120-140°, un liquide ayant pour formule $C^{12}H^{10}O^2$,

$$2C^6H^6O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^2 ;$$

2° à 193-196°, une base douée d'une odeur pyridique et dont le chloroplatinate présente la composition d'un sel composé de parvoline :

$$(C^{18}H^{13}Az.HCl)^2Pt^2Cl^4 + H^2O^2.$$

Enfin, lorsque l'on chauffe à 230°, pendant plusieurs jours, le produit brut de la réaction de l'ammoniaque sur l'aldéhyde propionique, on obtient un mélange d'alcool hexylique $C^{12}H^{14}O^2$, de parvoline $C^{18}H^{13}Az$, de picoline $C^{12}H^7Az$ (Vaage).

L'aldéhyde propylique se change en alcool propylique sous l'influence de l'hydrogène naissant.

Pour opérer cette transformation, on dissout l'aldéhyde dans 20 fois son volume d'eau et on traite cette liqueur, par portion de 36 centimètres cubes, avec 40 grammes d'un amalgame de sodium contenant seulement 5 % de sodium. Il faut avoir soin de refroidir vers zéro et d'aciduler de temps en temps la liqueur alcaline avec de l'acide chlorhydrique ; on sature avec la potasse, on distille au quart et on sur-

sature le produit distillé avec du carbonate de potassium cristallisé : l'alcool propylique se sépare alors du mélange. Il ne reste plus qu'à le purifier par les méthodes ordinaires. Cette méthode ne donne qu'un faible rendement.

Rossi indique la marche suivante : on dissout l'aldéhyde dans 15 à 20 fois son poids d'eau ; on introduit successivement dans le soluté, par petites portions, de l'amalgame de sodium, et, en même temps, des quantités équivalentes d'acide sulfurique. Lorsque le liquide a perdu la propriété de réduire le nitrate d'argent, la réaction est terminée. On distille pour éliminer le sulfate alcalin, ce qui fournit un alcool aqueux, dont on isole par filtration quelques gouttelettes huileuses et dont on enlève l'eau par le carbonate de potassium. En opérant ainsi, la perte totale ne dépasse pas 1/3 de la quantité théorique d'alcool calculé en partant de l'aldéhyde.

En résumé, le liquide de Rossi est bien l'homologue supérieur de l'aldéhyde éthylique : il est isomère avec l'acétone et avec l'alcool.

Il donne avec le chlorure de phosphore un chlorure liquide, *chlorure de propylidène*, $C^6H^6Cl^2$; en atomes,

$$C^3H^6Cl^2 = CH^3.CH^2.CHCl^2.$$

Ce chlorure possède une odeur d'oignons ; il bout à 85-87°; sa densité à 10° est égale à 1,43.

Enfin, on obtient un corps qui répond à la formule d'un *aldéhyde propionique dibromé*, $C^6H^4Br^2O^2$; en atomes,

$$C^3H^4Br^2O, = CH^2Br.CHBr.CHO,$$

par la combinaison directe du brome avec l'acroléine :

$$C^6H^4O^2 + Br^2 = C^6H^4Br^2O^2.$$

C'est un liquide épais, qui se polymérise avec facilité.

Cette polymérisation s'effectue spontanément à la longue, plus facilement au contact de l'eau; elle est très rapide au contact de l'acide azotique.

Ce polymère solide est très peu soluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool. Il cristallise au sein de l'eau en lames brillantes, et, par évaporation lente, en prismes bien définis, fusibles à 59° (Henry).

D'après Linnemann et Penl, il ne cristallise en réalité que dans la benzine, en prismes très petits, fusibles à 66°.

Le bromure d'acroléine, liquide ou solide, est aussi oxydé par l'acide azotique, avec formation d'acides bromés, dont la nature varie suivant la concentration. Avec un acide concentré, d'une densité de 1,42, on obtient les acides β- dibromopropionique, oxalique, tribromopropionique; avec l'acide azotique étendu, il se forme deux produits : l'un liquide, peu soluble dans l'eau, miscible au sulfure de carbone; l'autre cristallisable dans le chloroforme, soluble dans l'eau, mais non dans le sulfure de carbone, fusible à 98° et dont la teneur en brome correspond à un acide dibromolactique (Linnemann et Penl).

Il résulte de ce qui précède que le bromure d'acroléine n'est autre chose que l'*aldéhyde β-dibromopropionique*.

ALDÉHYDES BUTYLIQUES

On connaît deux aldéhydes butyliques, l'aldéhyde normal et l'aldéhyde isobutylique, isomériques avec le butyral.

1° ALDÉHYDE BUTYLIQUE NORMAL

Formules { Équiv. . . . . . $C^8H^8O^2$
{ Atom. . . . . . $C^4H^8O = CH^3.CH^2.CH^2.CHO$.

Syn. : *Butylaldéhyde normal — Hydrure de butyryle.*

Par l'oxydation de la gélatine, de la fibrine, de la caséine, au moyen d'un mélange d'acide sulfurique étendu et de peroxyde de manganèse, Guckelberger a obtenu, entre autres produits, un mélange d'aldéhyde butylique et d'aldéhyde propylique. On distille tant que les produits sont odorants, on neutralise par la craie et on sépare la couche huileuse surnageante que l'on soumet à la distillation fractionnée, après l'avoir agitée avec de l'eau qui s'empare de préférence de l'aldéhyde propylique. Néanmoins, par ce procédé, même en passant par la combinaison ammoniacale cristallisée, il est difficile d'avoir un produit pur. Il en est de même lorsque l'on effectue l'oxydation des matières albuminoïdes au moyen de l'acide chromique.

On prépare généralement l'aldéhyde butylique en mélangeant intimement parties égales de butyrate et de formiate de chaux; on sèche le mélange à 100° et on le distille par portions de 12 à 15 grammes dans une petite cornue. On fractionne le produit brut, jusqu'à ce que l'on obtienne un liquide bouillant à 58°, ayant pour poids spécifique 0,8341 à zéro (Lieben, Rossi). L'addition de la limaille de fer permet de distiller jusqu'à 50 grammes de mélange à la fois (Lipp) :

L'aldéhyde butyrique exige 27 p. d'eau pour se dissoudre.

Il donne avec l'ammoniaque, à basse température, une combinaison cristallisée en octaèdres aigus, à base rhombe, fusibles vers 30°, sublimables, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Exposés sur de la chaux, ces cristaux perdent leur eau de cristallisation, tombent en déliquescence, pour laisser finalement une huile épaisse d'une odeur désagréable. Introduits dans de l'acide cyanhydrique à 30 ou 40 pour 100, on forme une solution qui donne à l'ébullition, après addition d'acide chlorhydrique concentré, un mélange de chlorure d'ammonium et d'un chlorhydrate amidovalérique que l'on sépare au moyen de l'alcool. Le résidu alcoolique, redissous dans l'eau, puis traité pour l'oxyde d'argent, ensuite par l'acide sulfhydrique pour enlever l'excès d'argent, fournit par évaporation l'acide amidovalérique normal, $C^{10}H^{11}AzO^4$, que l'on fait cristalliser dans l'alcool fort. Cet acide est différent de celui de Gorup-Besanez, ainsi que de l'acide qui a été décrit par Clark et Fittig (Lipp).

Lorsqu'on laisse pendant quelques mois l'aldéhyde butyrique au contact d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque, puis que l'on chauffe le mélange pour

enlever l'ammoniaque, l'alcool et l'aldéhyde libre, le résidu neutralisé par l'acide chlorhydrique, fournit par le chlorure de platine un sel platinique de *tétrabutyraldine*, tandis que l'eau mère abandonne par concentration un *chloroplatinate de dibutyraldine*.

Le premier sel provient de la condensation de 4 molécules d'aldéhyde :

$$4C^8H^8O^2 + AzH^3 - 3H^2O^2 = C^{32}H^{29}AzO^2.$$

Le second, qui résulte de la condensation de deux molécules seulement, donne par l'acide sulfhydrique un chlorhydrate qui, décomposé par la potasse, laisse passer à la distillation de la *paraconicine inactive :*

$$C^{16}H^{17}ArO^2,HCl + KHO^2 = KCl + 2H^2O^2 + C^{16}H^{15}Az.$$

Traité par le perchlorure de phosphore, puis par la potasse alcoolique, l'aldéhyde butyrique engendre un crotonylène, C^8H^6, probablement identique avec celui que donne le méthyléthylacétone (Bruylands).

2° ALDÉHYDE ISOBUTYLIQUE

Formules { Équiv. . . . . . $C^8H^8O^2$
Atom . . . . . . $C^4H^8O = {CH^3 \atop CH^3}\!\!>CH.CHO.$

Syn. : *Isobutylaldéhyde.*

Il a été obtenu :

1° En chauffant à 160°, avec 20 vol. d'eau, le bromure isobutylique, $C^8H^8Br^2$ (Linnemann, Zotta);

2° En soumettant à la distillation l'isobutyrate de calcium (Popow, Barbaglia et Grucci);

3° Par la distillation de deux équivalents d'isobutyrate de calcium et de trois équivalents de formiate de calcium (Linnemann et Zotta);

4° Dans la distillation de la colophane (Tilden);

5° En chauffant à 140°, avec de l'acide sulfurique très étendu (1 pour 100), l'éther éthylcrotonylique (Eltekow);

6° En chauffant avec de l'eau le glycol isobutylique (Nevolé).

On le prépare en traitant 100 grammes d'alcool isobutylique par 750 centimètres cubes d'eau et en ajoutant à ce mélange 90 centimètres cubes d'acide sulfurique, additionné de 95 grammes d'acide chromique. Il se forme en même temps de l'isobutyrate de butyle, qui bout au-dessus de 100° et que l'on sépare par distillation fractionnée.

L'aldéhyde isobutylique a encore été observé par Is. Pierre et Puchot en soumettant, à base température, l'alcool butylique de fermentation à l'action combinée de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium ; il se produit simultanément du butyrate butylique, produit principal de la réaction, et une petite quantité d'acide isobutyrique, le tout mélangé à l'alcool non attaqué.

En soumettant le liquide brut à de nombreuses distillations fractionnées, com-

binées avec la déshydratation, et en isolant de préférence les parties les plus volatiles, on finit par séparer un liquide parfaitement limpide, bouillant à 62°, doué de l'odeur suffocante qui semble appartenir à tous les aldéhydes notablement volatils. Toutefois, cette odeur est moins prononcée que celle de l'aldéhyde propylique et surtout celle de l'aldéhyde éthylique, ce qui est sans doute dû à une moindre volatilité.

L'aldéhyde isobutylique est un liquide incolore, très réfringent, d'une odeur pénétrante, agréable. Il bout à 61-62° ; il a pour densité à 20° 0,7938 (Brühl), 0,795 (Ureck), 0,803 (Linnemann et Zotta).

D'après Is. Pierre et Puchot, son poids spécifique a pour valeur :

A 0°.	0,8618
A 27°,75.	0,7911
A 50°,4.	0,763

données qui conduisent, par interpolation, au tableau suivant :

Températures	Densités	Volumes	
		($V_0 = 1$)	($V_{62} = 1$)
Zéro	0,8218	1,000	0,9094
5°	0,8166	1,0064	0,9152
10	0,8113	1,013	0,9212
15	0,8058	1,020	0,9275
20	0,8002	1,027	0,934
25	0,7944	1,0345	0,9408
30	0,7885	1,042	0,9478
35	0,7825	1,050	0,955
40	0,7763	1,0585	0,9627
45	0,770	1,067	0,9705
50	0,76	1,076	0,9788
55	7,7569	1,0856	0,9873
62	0,7473	1,0996	1.

L'aldéhyde isobutylique se combine aux bisulfites alcalins et les alcalis le dégagent de cette combinaison cristalline sans altération.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, dégagé d'un amalgame de sodium à 5 pour 100, il fixe deux équivalents d'hydrogène pour se convertir en un alcool qui est identique avec l'alcool butylique de fermentation.

Sous l'influence des vapeurs de chlore ou de brome (Barbaglia), de perchlorure de phosphore, d'acide chlorhydrique ou sulfurique (Demtschenko), il se polymérise et se change en *triisobutylaldéhyde* $(C^8H^8O^2)^3$, corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 59-60°, bouillant à 194°, ayant pour densité de vapeur 105,8 (théorie : 108). Chauffé avec une solution de permanganate de potassium, il se transforme en *acide oxyisobutyrique* (Ureck).

D'après Fossek, l'aldéhyde isobutylique, chauffé en vase clos à 150° pendant 60-70 heures avec une solution concentrée d'acétate de sodium, engendre deux produits de condensation.

Le premier bout à 149-151°, à 50-70° sous une pression de 18mm; il a pour formule

$$C^{16}H^{14}O^{2}.$$

C'est un liquide incolore, mobile, à odeur éthérée, qui se comporte comme un aldéhyde, car il réduit le nitrate d'argent ammoniacal et forme avec le bisulfite de sodium une combinaison cristallisée. Il fixe une molécule de brome et le corps ainsi produit se combine encore au bisulfite. Oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, il donne de l'acide acétique et de l'acide isobutyrique; par oxydation lente au contact de l'air, il se forme de l'acide acétique, ainsi qu'un autre acide qui a probablement pour formule $C^{16}H^{14}O^{4}$.

Le second produit de condensation est un liquide épais, à peine coloré, non distillable à la pression ordinaire, passant à 136-138°, sous une pression de 18mm; son odeur est faible et agréable, sa saveur est amère. Il se combine au bisulfite, réduit le nitrate d'argent avec miroir. Il répond à la formule :

$$(C^{8}H^{8}O^{2})^{3}.$$

Il ne s'altère pas au contact de l'air; oxydé par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique, il se transforme en acide isobutyrique.

Sous l'influence de la potasse caustique, en solution alcoolique, l'aldéhyde isobutyrique engendre plusieurs corps à 16 équivalents de carbone, savoir :

1° Un acide cristallisé qui a pour formule $C^{16}H^{16}O^{6}$; il fond à 92° et n'est pas entraîné par un courant de vapeur d'eau;

2° Un glycol qui fond à 51°,5, bout à 222-223°, ayant pour formule $C^{16}H^{18}O^{4}$. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fournit avec le chlorure d'acétyle un dérivé diacétylé. A l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, il donne deux nouveaux corps liquides, ayant pour formule $C^{16}H^{16}O^{2}$, bouillant l'un à 122-124°, l'autre à 262-264°.

3° Un troisième produit dont l'analyse conduit à la formule $C^{16}O^{18}O^{4}$. Il fond à 90° et distille à une haute température (Fossek).

L'aldéhyde isobutylique donne avec l'ammoniaque une combinaison cristallisable d'*isobutylaldéhyde-ammoniaque;* celle-ci, traitée par l'acide sulfurique, fournit de l'*isobutyraldine*, corps difficilement cristallisable dans l'eau et dans l'alcool, facilement dans l'éther, par évaporation lente. Ce dérivé ammoniacal, soumis à l'action simultanée des acides cyanhydrique et chlorhydrique, donne un produit cristallisable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, probablement identique à l'acide amidovalérique, préparé par Clark et Fittig avec l'acide bromovalérique (Pfeiffer).

Avec le sulfure de carbone et l'ammoniaque, l'aldéhyde isobutylique engendre la *carbo-isobutyraldine*,

$$C^{18}H^{18}Az^{2}S^{4},$$

corps fusible à 91°, cristallisant dans l'éther en prismes incolores, insolubles dans l'eau (Pfeiffer).

Lorsque l'on dirige un courant d'acide chlorhydrique sec dans de l'aldéhyde isobutyrique bien refroidi, les premières bulles gazeuses transforment la totalité du

liquide en une bouillie d'aiguilles allongées qui constituent le *paraldéhyde isobutylique.*

Par l'action prolongée du gaz, ces cristaux se dissolvent et se séparent en deux couches. La couche supérieure, bien lavée, puis séchée sur du carbonate de potassium, commence à bouillir vers 60°, en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, le thermomètre monte rapidement et la plus grande partie du produit passe entre 210-240°; on débarrasse cette dernière de l'acide chlorhydrique libre qu'elle contient par distillation dans le vide et ensuite sur une petite quantité de potasse caustique. Bref, on obtient une huile épaisse, douée d'une odeur agréable, ayant pour densité 0,9575 à zéro. Ce corps, qui répond à la formule

$$C^{16}H^{14}O^{2},$$

est un composé non saturé, car sa solution éthérée décolore le brome, sans dégager d'acide bromhydrique. Il se résinifie à chaud sous l'influence des alcalis; il réduit l'oxyde d'argent humide et récemment préparé, en donnant le miroir caractéristique des aldéhydes.

En traitant par l'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'aldéhyde isobutylique, puis en faisant ensuite réagir sur le produit de la réaction l'éthylate de sodium, il se forme de l'acétal isobutylique (Œconomidès).

En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'éther acéto-acétique, on obtient l'*éther acéto-butylidénacétique*, $C^{12}H^{8}(C^{8}H^{8})O^{6}$, liquide incolore, doué d'une odeur de menthe, distillant à 237-241°, ayant pour densité 0,9612 (Claisen et Mattews).

Lorsque l'on verse goutte à goutte de l'aldéhyde isobutylique sur du perchlorure de phosphore refroidi, il s'établit une vive réaction et l'on peut séparer, par distillation fractionnée, deux produits chlorés :

1° L'*isobutylène chloré,* $C^{8}H^{7}Cl$; en atomes,

$$C^{4}H^{7}Cl = {CH^{3} \atop CH^{3}} \!\!> C : CHCl.$$

Ce corps est un liquide limpide, d'une odeur éthérée agréable. Il bout à 65-68°; son poids spécifique est 0,9785 à 12°; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 89,7 (théorie : 90,5). Il est accompagné d'une petite quantité d'aldéhyde, qu'il est difficile d'enlever complètement.

2° Le *chlorure d'isobutylène,* $C^{8}H^{8}Cl^{2}$, liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 103-105°, ayant pour densité 1,0111 à 12°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 125,4 (théorie : 127). Chauffé à 180° avec de l'ammoniaque aqueuse, il fournit de l'isobutylène chloré, que l'on peut isoler à l'état de pureté par distillation fractionnée (Œconomidès).

DÉRIVÉS CHLORÉS.

1°

ALDÉHYDE BUTYLIQUE CHLORÉ

Formules { Équiv. . . . . $C^8H^7ClO^2$
Atom. . . . . $C^4H^7ClO = CH^3.CHCl.CH^2COH$.

L'aldéhyde butyrique chloré a été observé par Kékulé, en même temps que l'aldéhyde crotonique, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde éthylique.

Pour le préparer, on sature de gaz chlorhydrique l'aldéhyde crotonique : il se sépare des cristaux blancs formés par l'union intégrale des deux corps réagissants :

$$C^8H^6O^2 + HCl = C^8H^7ClO^2.$$

C'est un corps qui cristallise en aiguilles insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles à 96-97°, peu volatils même en présence de la vapeur d'eau. Avec l'acide sulfurique, il reproduit à chaud l'aldéhyde crotonique. L'acide azotique l'oxyde et le transforme en acide β-chlorobutyrique. Avec l'acide chromique, indépendamment d'un acide chloré, il se forme une notable quantité d'acide acétique. Enfin, avec l'oxyde d'argent, on obtient l'acide oxybutyrique.

2°

ALDÉHYDE BUTYLIQUE TRICHLORÉ

Formules { Équiv. . . . . $C^8H^5Cl^3O^2$
Atom. . . . . $C^4H^5Cl^3O = CHCl^2.CHCl.CH^2.COH$.

Syn. : *Chloral butylique — Butylchloral.*

Il a été découvert par Krämer et Pinner en étudiant l'action du chlore sur l'aldéhyde éthylique[1]. Ces savants l'avaient pris d'abord pour du chloral crotonique, $C^8H^3Cl^3O^2$; mais Pinner s'est rallié à la formule $C^8H^5Cl^3O^2$, d'après les considérations suivantes[2]:

1° Les analyses, faites avec soin, concordent avec cette dernière formule;

2° L'aldéhyde monochlorocrotonique absorbe le chlore sans dégager sensiblement d'acide chlorhydrique :

$$C^8H^5ClO^2 + Cl^2 = C^8H^5Cl^3O^2;$$

3° L'acide monochlorocrotonique, chauffé vers 100° dans un courant de chlore,

1. Deutsch. Chem. Gesellsch., 383; 1870.
2. Même Recueil, 1501 ; 1877.

se transforme en acide trichlorobutyrique, identique avec celui qui dérive du chloral butyrique;

4° Par l'action de l'argent réduit, à 160°, sur le même acide trichloré, on reproduit l'acide monochlorocrotonique.

Ces déductions ont été confirmées par les expériences de Garzarolli-Thurnlak. En effet, cet auteur ayant cherché à obtenir l'acide tétrachlorobutylique, par l'action du chlore et de l'eau sur le prétendu chloral crotonique, n'a obtenu que de l'acide trichlorobutyrique. En outre, le chloral crotonique devrait pouvoir fixer l'acide chlorhydrique pour engendrer l'aldéhyde butylique tétrachloré; or, l'action de l'acide chlorhydrique, même à 100°, est absolument nulle.

Pour préparer le chloral butylique, on fait arriver un courant de chlore dans 100 grammes d'aldéhyde ordinaire placé dans un mélange réfrigérant; ou mieux encore, on fait passer le courant gazeux dans du paraldéhyde refroidi. Le mélange s'échauffe peu à peu; on porte ensuite la température à 100°, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et on continue l'opération pendant 24 heures.

L'application de la chaleur doit être ménagée au début, car l'action est tellement vive que le liquide pourrait se charbonner, si l'on chauffait trop brusquement. Après le refroidissement, on a une masse à peine fluide, dont le poids est environ le double de l'aldéhyde employé, surmontée d'une couche légère, essentiellement formée par une solution saturée d'acide chlorhydrique.

Lorsque l'on chauffe le produit principal de la réaction, la température s'élève rapidement jusqu'à 90°, et ce n'est qu'au-dessus de 100° qu'une quantité notable de matière passe à la distillation, la plus grande partie distillant entre 160 et 180°. A 200°, l'opération est terminée.

On isole le chloral pur par distillation fractionnée. On peut aussi agiter le liquide avec de l'acide sulfurique concentré, puis soumettre la couche surnageante à la distillation; mais ce dernier moyen donne lieu à une perte sensible, surtout si l'on est obligé de distiller le tout, sans décanter. Il est préférable d'additionner le produit d'eau, de neutraliser par le carbonate de chaux et de distiller au bain d'huile à 110° : l'hydrate de butylchloral passe à la distillation; on le prive d'eau avec l'acide sulfurique ou le gaz chlorhydrique.

Dans cette préparation, il se forme, comme produits accessoires, du chlorure d'éthylidène, du dichloracétal, de l'éther acétique, de l'aldéhyde monocrotonique, etc., c'est-à-dire des corps complexes analogues à ceux qui prennent naissance dans la préparation du chloral ordinaire.

Le chloral butylique est un liquide incolore, oléagineux, bouillant à 164-165°, sous la pression de 0,75; sa densité à 20° est égale à 1.3956. Il est très hygrométrique.

Il se combine à l'eau pour former un corps cristallisé qui a pour formule

$$C^8H^5Cl^3O^2 + H^2O^2.$$

Cet hydrate est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud, non décomposable par l'alcool, susceptible de pouvoir être distillé avec la vapeur d'eau. Il fond à 78°; sa densité est égale à 1,674. Ses vapeurs sont très irritantes.

Les solutions alcalines décomposent cet hydrate à froid, avec formation de for-

miate et de chloroforme propylique, dernier corps qui perd aisément de l'acide chlorhydrique pour se changer en propylène dichloré bouillant à 78° :

$$C^8H^5Cl^5O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4 + C^6H^5Cl^3$$
$$C^6H^5Cl^3 = HCl + C^6H^4Cl^2$$

réactions qui reviennent à la suivante :

$$C^8H^5Cl^3O^2.H^2O^2 = C^6H^4Cl^2 + HCl + C^2H^2O^4.$$

Avec l'alcool et le cyanure de potassium, il y a formation d'éther β-chlorocrotonique.

Le butylchloral s'unit également à l'alcool avec dégagement de chaleur à la manière du chloral ordinaire. Il en résulte un liquide huileux, qui ne peut être distillé sans décomposition.

Chauffé au réfrigérant ascendant avec du perchlorure de phosphore, il fournit vers 200° du butylène tétrachloré $C^8H^4Cl^4$ (Judson).

Soumis à l'action de l'acide nitrique froid, il se transforme peu à peu en acide trichlorobutyrique, $C^8H^5Cl^3O^4$, liquide bouillant à 234-236°, susceptible de cristalliser en aiguilles fusibles à 44°, solubles dans 25 p. d'eau.

Lorsque l'on fait passer un courant d'ammoniaque dans une solution chloroformique de butylchloral fortement refroidie, il y a production de *butylchloral-ammoniaque*, corps solide, fusible à 62°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, décomposable par l'eau bouillante (R. Schiff, Tassinari).

Traité par un excès d'acétate d'ammoniaque sec, le butylchloral-ammoniaque donne, après un contact prolongé, des cristaux que l'on peut purifier par l'éther et qui constituent *la butylinénimide trichlorée*, $C^8H^6AzCl^3$, corps fusible à 164-165° (Pinner, Klein), à 169-170° (R. Schiff), soluble, surtout à chaud, dans l'alcool, l'éther et la benzine, difficilement soluble dans l'eau froide, décomposable à la lumière solaire.

L'acétamide se combine à chaud avec le butylchloral (Pinner). Le composé qui en résulte, le *butylchloral-acétamide*,

$$C^8H^5Cl^3O^2.C^4H^5Az^2O^4,$$

entre en fusion à 158° ; il est à peine soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool. Il est identique avec le produit qui résulte de la réaction de l'anhydride acétique sur le butylchloral-ammoniaque (R. Schiff, Tassinari).

On obtient une combinaison analogue avec la benzamide, le *butylchloral-benzamide* ou *benzoylbutylchloral-ammoniaque*, corps fusible à 132-133°, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le butylchloral s'unit aussi à l'uréthane, en présence de l'acide chlorhydrique, d'où résulte une masse cristalline peu soluble dans l'eau, cristallisant dans l'alcool en prismes fusibles à 123-125°, répondant à la formule $C^8H^5Cl^3O^2.C^6H^2AzO^4$; en atomes,

$$C^4H^5Cl^3 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ AzHCO.OC^2H^5 \end{array} \right.$$

1. Bischoff, Deutsch. Chem. Gesellsch., p. 628 ; 1874.

Lorsque l'on fait digérer, à la température ordinaire, une solution alcoolique d'acide cyanhydrique avec du chloral butylique, la combinaison s'effectue très lentement : même à la chaleur du bain-marie, il faut plusieurs semaines pour terminer la réaction. Le produit obtenu se présente sous la forme d'une huile épaisse, qui ne tarde pas à se concréter en une masse cristalline très soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la benzine. C'est le *butylchloral cyanhydrique*, $C^8H^5Cl^3O^2.C^2AzH$; en atomes,

$$Cl^3C^3H^5 \begin{cases} OH \\ CAz. \end{cases}$$

Cette substance fond à 101-102°, bout à 250° et se sublime déjà dans le vide, au-dessous de 100°. Elle est rapidement décomposée par les alcalis. Mise en digestion avec de l'acide chlorhydrique fumant ou bouillie avec un acide étendu, elle se transforme en acide trioxyvalérique, $C^{10}H^7Cl^3O^6$; chauffée avec 5 p. d'acide sulfurique concentré, elle fournit l'amide de cet acide (Bischoff, Pinner). Avec le gaz ammoniac, elle laisse déposer du chlorure d'ammonium et se change en beaux prismes transparents, fusibles à 112° :

$$C^8H^5Cl^3H^2.C^2AzH + 4AzH^3 = C^8H^6ClO^4 + 2AzH^4Cl + C^2Az.AzH^4.$$

Chauffé avec un excès d'urée, le butylchloral-cyanhydrique s'y combine en dégageant de l'acide cyanhydrique et en donnant de *l'urée monochlorocrotonique*. Enfin, par digestion avec le chlorure d'acéthyle, on isole une huile jaunâtre, bouillant à 250-252°, en se décomposant partiellement.

Le chloral butylique réagit sur le cyanure de potassium, en présence de l'alcool. Il en résulte un éther oléagineux, *l'éther monochlorocrotonique*. Ce corps bout à 176-178°; saponifié par l'acide chlorhydrique, il laisse un acide fusible à 96° (Wallach et Bœhringer).

La méthode de Bæyer est applicable ici. En effet, le chloral butylique réagit par exemple sur la benzine, en présence de l'acide sulfurique : en versant le produit de la réaction dans de l'eau, il se sépare une masse cristalline, que l'on peut faire recristalliser dans l'alcool et qui a pour formule $C^{30}H^{15}Cl^3$; en atomes,

$$C^3H^4Cl^3.CH(C^6H^5)^2.$$

Ce carbure trichloré fond vers 80° et se décompose à une température plus élevée.

ALDÉHYDES VALÉRIQUES

On connaît deux aldéhydes valériques ou amyliques : *l'aldéhyde valérique normal*, corps peu connu, sommairement décrit par Lieben et Rossi, et *l'aldéhyde valérique ordinaire* ou *isovalérique*, découvert par Dumas et Stas.

I

ALDÉHYDE VALÉRIQUE NORMAL

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{10}H^{10}O^2$
Atom. . . . . . . $C^5H^{10}O = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO$.

Syn. : *Valéraldéhyde normal.*

Il a été obtenu en distillant, par petites portions, un mélange de valérate normal de calcium et de formiate de chaux.

Il bout à 102° environ. Traité par l'hydrogène naissant, il fournit l'alcool amylique normal de Lieben et Rossi.

II

ALDÉHYDE VALÉRIQUE ORDINAIRE

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{10}H^{10}O^2$
Atom. . . . . . . $C^5H^{10}O = {CH^3 \atop CH^3}\!>\!CH.CH^2.CHO$.

Syn. : *Hydrure de valéryle — Valéral — Aldéhyde valérianique — Aldéhyde amylique.*

Historique.

Il a été obtenu pour la première fois par Dumas et Stas en distillant à plusieurs reprises de l'acide nitrique avec de l'alcool amylique. Le produit distillé, saturé par un alcali, brunit fortement ; par distillation fractionnée, il a fourni une huile dont la composition répond à celle de l'aldéhyde amylique.

Le même corps a été encore obtenu par les auteurs précités en mélangeant de l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique concentré et en faisant réagir sur ce liquide du bichromate de potasse dissous : à peine le mélange est-il effectué qu'il se sépare une huile neutre, plus légère que l'eau, douée de propriétés aldéhydiques [1].

Le valéral prend encore naissance dans les réactions suivantes :

1° Lorsque l'on distille l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique (Gaultier);

2° Dans la distillation sèche, jusqu'au rouge sombre, du valérate de baryum (Chancel) ; ou encore, du valérate et du formiate de calcium (Limpricht), du valérate de calcium seul (Wurtz);

3° Lorsque l'on fait réagir sur le gluten végétal un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique (Keller);

4° En attaquant l'huile de ricin par l'acide sulfurique étendu et le bichromate de potassium (Arzbächer);

1. Annales de Phys. et Chimie, t. LXXIII, p. 146 ; 1840.

5° Dans la réaction de l'anhydride sulfurique sur la leucine (Schwanert);

6° Dans la distillation sèche du lupulin avec de la chaux hydratée (Personne);

7° Par l'action de l'amalgame de sodium sur un mélange de chlorure de valéryle et d'acide oxalique sec.

Préparation.

Pour préparer le valéral, on ajoute peu à peu à 11 p. d'alcool amylique, 16 p. 1/3 d'acide sulfurique monohydraté, étendu au préalable de son volume d'eau, en ayant soin de refroidir. D'autre part, on dissout 12 p. 1/3 de bichromate de potassium dans de l'eau chaude; on place ce soluté dans une cornue où l'on fait arriver par petites portions le mélange sulfurique : il se dégage assez de chaleur pour que le valéral qui prend naissance passe en grande partie à la distillation. On décante la couche huileuse qui se condense dans le récipient; puis, après un lavage à la potasse, on l'agite avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, de manière à obtenir des cristaux de sulfite de valéryle-sodium que l'on exprime et que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Il ne reste plus qu'à distiller ces cristaux avec un soluté de carbonate de potassium et à dessécher le produit sur du chlorure de calcium (Parkinson).

On a aussi indiqué la marche suivante :

A 500 grammes de bichromate de potassium on ajoute 5 litres d'eau et 650 grammes d'acide sulfurique; ce soluté étant chauffé au voisinage de 90°, on y verse peu à peu 500 grammes d'alcool amylique. On distille pour recueillir l'aldéhyde que l'on traite d'abord par une lessive alcaline, ensuite par une solution concentrée de bisulfite de sodium. La combinaison de bisulfite est essorée, puis distillée avec de l'acide sulfurique étendu (Kolbe, Guthrie).

Propriétés.

L'aldéhyde valérique est un liquide neutre, incolore, très mobile, fortement réfringent, à saveur brûlante et amère. Il possède une odeur persistante, suffocante, mais à un moindre degré que ses homologues inférieurs. Quant à l'odeur de fruits qu'on lui a attribuée, elle est sans doute due à un peu de valérianate amylique, qui accompagne toujours l'oxydation de l'alcool amylique.

Il bout régulièrement à 92°,5 sous la pression normale (S. Pierre et Puchot).

Lorsqu'on le conserve pendant longtemps, il subit une altération lente, car le point d'ébullition s'élève graduellement.

Sa densité a pour valeur :

à 0°	0,8209
à 43°,4	0,779
à 71°,9	0,7485

chiffres qui conduisent, par interpolation, au tableau suivant :

Températures	Densités	Volumes $V_0 = 1$	Volumes $V_{92°,5} = 1$.
0°	0,8229	1,000	0,882
5°	0,8162	1,006	0,8875
10°	0,8114	1,012	0,8925
15°	0,8065	1,018	0,898
20°	0,8016	1,024	0,9034
25°	0,7967	1,0305	0,909
30°	0,7916	1,037	0,9148
35°	0,7866	1,0437	0,9206
40°	0,7815	1,0505	0,9266
45°	0,7764	1,0574	0,9327
50°	0,7712	1,0645	0,939
55°	0,7666	1,0719	0,9455
60°	0,7613	1,0792	0,952
65°	0,7560	1,0869	0,9587
70°	0,7505	1,0945	0,9655
75°	0,7452	1,1025	0,9724
80°	0,7396	1,1107	0,9797
85°	0,7338	1,1194	0,9875
92°,5	0,7246	1,1337	1,000.

Le valéral n'est pas sensiblement soluble dans l'eau ; il se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles, l'acide sulfurique concentré. Il dissout l'iode, le phosphore, plusieurs corps résineux ; le soufre y est insoluble.

Il est inflammable, brûle avec une flamme éclairante, légèrement bordée de bleu (Chancel).

On avait admis que la chaleur seule était susceptible de le polymériser et de le transformer en un produit bouillant à 150-200° ; Limprich a ensuite nié cette polymérisation. Plus récemment, Borodin et Riban ont fait voir qu'en élevant la température jusqu'à 240°, il y a condensation de 2 molécules de valéral avec élimination d'une molécule d'eau, d'où résulte un corps, $C^{20}H^{18}O^2$, bouillant à 190-195° :

$$2C^{10}H^{10}O^2 - H^2O^2 = C^{20}H^{18}O^2.$$

Pour préparer ce dérivé en quantité notable, il est nécessaire d'ouvrir plusieurs fois les tubes pour enlever l'eau formée ; on sépare ce qui passe au-dessous de 160° pour le soumettre de nouveau à une température de 240°. On arrive ainsi, après 3 ou 4 opérations semblables, à transformer presque complètement le liquide initial en produits condensés. On recueille ensuite, par distillations fractionnées dans un gaz inerte, le liquide qui passe à 195° (Riban).

Ce liquide, qui jouit de propriétés aldéhydiques, est très oxydable, surtout si on l'étale en couches minces ou si on le distille sans précautions. C'est un corps huileux, ayant pour densité 0,862 à zéro et 0,848 à 20°. Il se combine aux bisulfites alcalins. Par oxydation, il se change en un acide $C^{20}H^{18}O^4$, identique avec celui qui a été décrit antérieurement par Borodin sous le nom d'acide isocaprique.

Les condensations moléculaires du valéral s'effectuent plus aisément sous l'influence de divers réactifs.

D'après Borodin, le sodium engendre les trois produits suivants :

1° Un polymère, le *valéraldol*.

$$(C^{10}H^{10}O^2)^2,$$

qui est analogue à l'aldol de Wurtz, si telle est sa formule.

C'est un liquide épais, plus léger que l'eau, qui ne se combine pas aux bisulfites. Il donne à la distillation, par perte d'eau, le composé $C^{20}H^{18}O^2$, ainsi qu'un corps neutre $C^{40}H^{38}O^6$, avec régénération d'un peu de valéral :

$$C^{20}H^{20}O^4 = C^{20}H^{18}O^2 + H^2O^2$$
$$2C^{20}H^{20}O^4 = C^{40}H^{38}O^6 + H^2O^2.$$

Le valéraldol prend également naissance par l'action de la potasse caustique sur le valéral, au voisinage de zéro.

Au contact d'une solution très étendue de carbonate de sodium, il fournit des cristaux prismatiques quadrangulaires, fusibles à 76°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther. Ces cristaux, qui reproduisent le liquide primitif à 100°, constituent sans doute un hydrate de celui-ci; ils perdent de l'eau dans l'air sec et du valéral est mis en liberté, tandis que des produits de condensation prennent simultanément naissance.

L'hydrate de valéraldol paraît avoir été obtenu accidentellement par Bruylands, en cherchant à dessécher le valérol sur du carbonate de potassium. On obtient ainsi un corps solide, cristallisant dans l'éther en aiguilles soyeuses, fusibles à 83-84°, donnant déjà vers 108° un liquide qui se combine aux bisulfites et qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

2° Un *liquide huileux*, $C^{40}H^{38}O^6$, bouillant sans décomposition à 260-290°, ayant pour densité 0,895-0,90. Il ne se combine pas aux bisulfites; chauffé avec les alcalis, il fournit de l'acide valérique, de l'alcool amylique et une petite quantité de valéral. C'est évidemment le même corps que celui qui se forme sous l'influence de la chaleur seule.

3° L'*aldane divalérique*, $C^{20}H^{18}O^2$, décrit par Borodin et Riban.

La formation de ces trois produits, dont les deux derniers dérivent du premier par perte d'eau, explique la production simultanée des corps signalés par Borodin, dès l'année 1864 : la soude caustique, le valérate de sodium, l'alcool amylique, l'alcool $C^{20}H^{22}O^2$. En effet, le sodium attaque le valéral en lui enlevant de l'hydrogène; il se forme de l'eau, et, par suite, de la soude, qui réagit à son tour pour engendrer des polymères et les corps résultant de la déshydratation de ces derniers. D'autre part, une partie de l'hydrogène dégagé se fixe sur le valéral et sur les aldéhydes dérivés.

L'aldéhyde $C^{20}H^{18}O^2$, *divaléraldane* de Riban, se forme encore dans les circonstances suivantes :

1° En attaquant le valéral par l'amalgame de sodium, ou mieux par le zinc en copeaux à 180° (Riban).

2° En présence du chlorure de zinc (Kékulé);

3° Sous l'influence du zinc-éthyle (Beilstein, Rieth);

4° Dans la réaction de la chaux sur le valéral (Fittig).

Chauffé avec de l'hydrate de potasse, l'aldéhyde valérique se transforme en valérate de potassium et sans doute aussi en alcool amylique.

En le laissant pendant plusieurs jours au contact de la chaux, à la température ordinaire, ou en portant la température à 100° pendant quelques heures, Fittig a obtenu par distillation de l'alcool amylique, la chaux restant partiellement combinée à l'état de valérianate de calcium :

$$2C^{10}H^{10}O^2 + CaHO^2 = C^{10}H^9CaO^4 + C^{10}H^{12}O^2.$$

En même temps, outre des produits de condensation, il se forme deux liquides, l'un bouillant à 161-165°, l'autre à 180-185°. Le premier présente la composition de l'œnanthol; il ne se combine pas aux bisulfites alcalins, mais il donne avec le perchlorure de phosphore l'œnanthylidène de Limpricht. Le second a donné à l'analyse des chiffres qui conduisent à la formule $C^{12}H^{12}O^2$: il fournit avec le perchlorure un dérivé chloré, $C^{12}H^{12}Cl^2$, qui ne peut être distillé sans décomposition (Fittig).

Un mélange aqueux d'ammoniaque et de valéral, abandonné à lui-même, finit par se troubler, puis s'éclaircit, par suite du dépôt de petits octaèdres brillants qui renferment beaucoup d'eau de cristallisation, eau qu'ils perdent dans le vide, en présence du sel ammoniac et de la chaux (Keller). Ces cristaux ont pour formule $C^{10}H^9(AzH^4)O^2 + 7H^2O^2$ (Strecker).

Le gaz ammoniac sec est vivement absorbé par le valéral. Il en résulte un liquide épais qui laisse déposer avec le temps des cristaux rhomboédriques de *valéral-ammoniaque* (Parkinson). Cette masse cristalline fond à 56-58°; elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. La potasse caustique n'a aucune action sur elle, mais les acides minéraux l'attaquent dès la température ordinaire.

Distillé avec de la potasse, le valéral-ammoniaque fournit du valéral et la base d'Erdmann, le *trioxyamylidène*,

$$(C^{10}H^{10}O^2)^3AzH^3.$$

Le chlorhydrate de cette base est floconneux et fond à 112-115°, en se décomposant complètement (Liubawin).

D'après Erdmann, le valéral-ammoniaque hydraté fond au bain-marie et se sépare en deux couches : l'inférieure est aqueuse et la supérieure est formée de valéral-ammoniaque anhydre; par le refroidissement, celle-ci se prend en cristaux.

Chauffé à 130° pendant 7 à 8 heures, en tubes scellés, le valéral-ammoniaque se transforme en grande partie en trioxyamylidène, que l'on peut isoler ainsi qu'il suit : la couche huileuse, séparée de la liqueur ammoniacale, est distillée avec de l'eau pour séparer le valéral libre; on dissout le résidu, après décantation, dans de l'acide chlorhydrique et on filtre pour enlever quelques gouttelettes huileuses insolubles. La solution laisse déposer des cristaux qu'on lave à l'eau et que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le corps ainsi obtenu est un chlorhydrate,

$$C^{30}H^{33}AzO^6.HCl,$$

que l'on décompose à une douce chaleur par l'ammoniaque pour mettre la base en liberté.

Le trioxyamylidène est une huile épaisse, incolore, d'une odeur particulière, ayant pour densité 0,879 à 22°. Sa réaction est fortement alcaline. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son sel platinique cristallise dans l'alcool en grains d'un jaune orangé.

Erdmann considère cette base comme une combinaison d'oxyde d'amylidène et d'ammoniaque, isomérique avec la combinaison d'oxyde d'amylène et d'ammoniaque, qui serait l'homologue de la base trioxyéthylénique de Wurtz.

L'aniline se combine aussi avec le valéral, dès la température ordinaire, avec élévation de température ; il se forme un corps incristallisable, résineux, dénué de propriétés basiques. Il existe sans doute beaucoup d'autres combinaisons analogues.

Lorsqu'on verse une solution concentrée de nitrate d'argent dans une solution éthérée de valéral-ammoniaque, il se fait un précipité difficilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, facilement soluble dans l'ammoniaque, ayant pour formule (Goldsmidt) :

$$C^{20}H^{22}Az^{3}AgO^{6} = (C^{10}H^{10}AzH)^{2}AzAgO^{6}.$$

Avec une solution alcoolique, ce précipité a pour formule

$$(C^{10}H^{10}AzH)^{3}AzAgO^{6}.$$

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'ammoniaque, mais soluble dans une solution alcoolique ammoniacale (Mixter).

En chauffant à 150°, pendant une heure environ, l'aldéhyde valérique avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il se forme principalement trois alcaloïdes volatils :

1° La *valéridine*, $C^{20}H^{19}Az$,

$$2C^{10}H^{10}O^{2} + AzH^{3} - 2H^{2}O^{2} = C^{20}H^{19}Az,$$

base dont le chlorhydrate cristallise en lamelles.

2° La *valéritrine*, $C^{30}H^{27}Az$, qui résulte de la combinaison de trois molécules de valéral avec l'ammoniaque, et élimination de trois molécules d'eau :

$$3C^{10}H^{10}O^{2} + AzH^{3} - 3H^{2}O^{2} = C^{30}H^{27}Az.$$

C'est une base faible, liquide, bouillant sans décomposition à 250-260°. La plupart de ses sels sont sirupeux ; toutefois sa combinaison picrique est caractéristique et sa combinaison avec le sublimé

$$C^{30}H^{27}AzHCl, 2HgCl,$$

est sous forme de cristaux rhomboédriques, fusibles à 86-88°.

3° L'*hydrovaléritrine*,

$$C^{30}H^{29}Az \text{ ou } C^{30}H^{31}Az,$$

dont le chlorhydrate, cristallisé en aiguilles, est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, tandis que 100 parties d'eau à 22° n'en dissolvent que 2,87.

La formation de cette deuxième base prouve que l'alcool amylique entre en

réaction et qu'il a dû se former simultanément de l'acide valérianique, ce que l'expérience confirme (Liubawin).

Quoi qu'il en soit, l'hydrovaléritrine est une substance solide, qui ne fond pas encore à 180° ; elle bout à quelques degrés au-dessous de la valéritrine et ne donne pas, comme cette dernière, de précipité avec l'acide picrique, même en solution alcoolique.

L'acide sulfhydrique sec ne réagit pas sur le valéral : en présence de l'eau, il y a formation de *thiovaléral*,

$$C^{10}H^{10}S^2,$$

corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, se séparant de sa solution éthérée chaude en fins cristaux soyeux. Il fond à 69°; son odeur est forte, désagréable, persistante, surtout à chaud. Il se sublime sans décomposition dans le vide; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 50,70 (Théorie pour $H = 1 : 50$).

Un isomère du thiovaléral a été obtenu en chauffant à 250°, pendant 10 heures, 25 p. d'aldéhyde valérique avec 10 p de soufre (Barbaglia) :

$$2\,C^{10}H^{10}O + S^2 = C^{10}H^{10}S^2 + C^{10}H^{10}O^4.$$

Cet isomère, dont l'odeur est très pénétrante, bout à 114-115° ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

En faisant réagir l'acide sulfhydrique sur le valéral-ammoniaque, on donne naissance à la *thiovaléraldine*, base homologue de la thialdine et qui se forme également dans l'action du gaz ammoniac sur le thiovaléral :

$$3\,C^{10}H^{10}S^2 + 2\,AzH^3 = AzH^3S^2H^2 + C^{30}H^{31}AzS^4.$$

Préparé par ce dernier procédé, elle contient un excès d'ammoniaque, que l'on peut enlever par un courant de gaz inerte ou par dissolution dans l'éther et évaporation dans le vide.

Elle se dépose dans sa solution éthérée sous forme d'un liquide huileux qui cristallise rapidement par une courte exposition à l'air ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 41° ; chauffée plus fortement, elle distille en se décomposant partiellement, mais elle peut être sublimée dans le vide. Elle joue le rôle d'un corps indifférent : l'acide cyanhydrique, le cyanogène, le chlorure de cyanogène n'ont aucune action sur elle.

En remplaçant l'acide sulfhydrique par l'acide sélénhydrique, on obtient, avec une dissolution aqueuse de valéral, le *séléniovaléral*,

$$C^{10}H^{10}Se^2,$$

liquide huileux, susceptible de cristalliser, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Ces solutions sont peu stables, car il s'y forme bientôt un dépôt de sélénium (Schröder).

D'ailleurs, le séléniovaléral se décompose déjà à 30°, au contact du mercure ; il fond à 56°,5 et dégage des vapeurs extrêmement désagréables, dès la température ordinaire.

Le gaz ammoniac le transforme en *séléniovaléraldine*.

Lorsque l'on agite un mélange de sulfure de carbone, de valéral et d'ammo-

niaque, ou mieux, lorsque l'on ajoute du sulfure de carbone dans un soluté aqueux de valéral-ammoniaque, on obtient la *carbovaléraldine*, corps qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2\,C^{10}H^{10}O^2 + 2\,AzH^3 + C^2S^4 = C^{22}H^{22}Az^2S^4 + 2\,H^2O^2.$$

La *cabovaléraldine* est insoluble dans l'eau ; elle cristallise dans l'éther en prismes fusibles à 115-117°, décomposables à une température plus élevée, mais sublimables dans le vide.

A basse température, le valéral absorbe abondamment le gaz chlorhydrique ; le liquide s'échauffe et se sépare en deux couches : l'inférieure est aqueuse, tandis que la supérieure, séchée sur du chlorure de calcium, fournit à la distillation fractionnée un éther mixte chloré qui bout à 180° (Bruylants) :

$$2\,C^{10}H^{10}O^2 + 2\,HCl = 2\,H^2O^2 + C^{10}H^{10}(C^{10}H^8Cl^2O^2).$$

Le valéral se combine avec les anhydrides ; chauffé en proportions équimoléculaires avec l'anhydride acétique, ou encore aux 2 molécules d'acide acétique à 200° pendant 8 heures, on parvient à isoler un liquide bouillant à 195°, insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther, ayant pour densité 0,963 et pour formule

$$C^{10}H^8(C^4H^4O^4)^2.$$

L'eau est sans action sur le dérivé acétique, mais la potasse le transforme aisément en valéral et en acétate de potassium.

Le dérivé benzoïque s'obtient d'une façon analogue, à la température à 200°. C'est un corps cristallin, sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau, fusible à 110° et bouillant à 264°. Les alcalis le dédoublent en valéral et en butyrate alcalin (Kolbe et Gaultier).

Lorsque l'on évapore une solution cyanhydrique de valéral-ammoniaque, il se dépose de la leucine :

$$C^{10}H^{10}O^2 + C^2AzH + H^2O^2 = C^{12}H^{13}AzO^4.$$

Avec l'acide cyanique, le valéral engendre un acide homologue de l'acide trigénique (Bæyer) :

$$C^{10}H^{10}O^2 + 3\,C^2AzHO^2 = C^2O^4 + C^{14}H^{13}Az^3O^4.$$

En chauffant un mélange de 1 p. de valéral en volume, 2 p. d'alcool amylique et 1 p. d'acide acétique, Alsberg a découvert un corps qu'il appelle *diamylvaléral* et qui n'est autre chose que l'acétal amylique :

$$C^{10}H^{10}O^2 + 2\,C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^8(C^{10}H^{12}O^2)^2.$$

Le même corps prend encore naissance, en même temps que du valéral de sodium et un peu d'alcool amylique, lorsque l'on attaque le valéral par l'éthylate de sodium et l'alcool absolu.

Il possède une odeur peu agréable, rappelant celle du céleri. Il bout à 225°, et sa densité à 7° est égale à 0,849. Il est insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther.

Des composés analogues s'obtiennent encore au moyen des alcools éthylique et méthylique, en présence d'un peu d'acide acétique, savoir :

Le *valéral diéthylique*,

$$C^{10}H^{8}(C^{4}H^{6}O^{2})^{2},$$

liquide bouillant à 158°,5, possédant une odeur agréable de fruits, ayant pour densité 0,835 à 12°.

Le *valéral diméthylique*,

$$C^{10}H^{8}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2},$$

bouillant à 124° et dont la densité à 10° est égale à 0,852 (Alsberg).

L'aldéhyde valérique se combine aisément aux bisulfites alcalins pour former des dérivés cristallisés.

La composition ammoniacale

$$C^{10}H^{9}(AzH^{4})S^{2}O^{6}$$

se dépose en lamelles brillantes par l'évaporation lente du liquide obtenu en distillant un mélange de valéral et de bisulfite d'ammonium. L'eau, les acides, les alcalis le décomposent en régénérant l'aldéhyde valérique.

La combinaison sodique,

$$C^{10}H^{9}NaS^{2}O^{6}+H^{2}O^{2},$$

est constituée par des cristaux efflorescents, peu solubles dans l'eau froide, à peu près insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther. A 60-70°, elle se dissout dans l'eau ; à une température plus élevée, l'acide sulfureux est mis en liberté; les acides et les alcalis opèrent une décomposition immédiate.

Lieben a avancé que le valéral est capable de se combiner au carbonate de potassium, mais il est possible que les cristaux observés ne soient autre chose que le polymère de Bruylands.

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS.

Traité par le perchlorure de phosphore, le valéral engendre du *chlorure d'amylidène*, $C^{10}H^{10}Cl^{2}$; en atomes,

$$C^{5}H^{10}Cl^{2}=\begin{matrix}CH^{3}\\CH^{3}\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^{2}\text{-}CHCl^{2},$$

liquide bouillant, après purification, vers 130° (Friedel), donnant par la potasse un mélange d'*isopropylacétylène* et d'amylène chloré, dernier corps qui bout à 85-87° (Bruylands).

Avec le perbromure ou le chlorobromure de phosphore, on obtient un *bromure d'amylidène* ou *bromure amylénique*,

$$C^{10}H^{10}Br^{2},$$

qui est mis en liberté par l'eau.

C'est un liquide incolore, bouillant à 170-180°, jaunissant à l'air, insoluble dans

l'eau ; chauffé avec ce dernier liquide, il se transforme en acide bromhydrique et en valéral :

$$C^{10}H^{10}Br^2 + H^2O^2 = 2\,HBr + C^{10}H^{10}O^2.$$

Attaqué à l'ébullition par la potasse alcoolique en solution concentrée, il fournit un *amylène bromé*, C^8H^9Br, bouillant à 110-111°, probablement isomérique avec celui que Reboul a retiré du bromure d'amylène et qui bout à 114-116°; en tout cas, cet amylène bromé, chauffé en vase clos avec de la potasse, perd son brome et se transforme en un liquide très volatil, qui n'est autre chose que l'isopropylacétylène, $C^{10}H^8$.

Le chlore réagit sur le valéral fortement refroidi, avec formation d'un peu de produits condensés et d'un dérivé monochloré, le *monochlorovaléral*,

$$C^{10}H^9ClO^2,$$

Le monochlorovaléral bout à 134-135°. Il est insoluble dans l'eau ; sa densité à 14° est égale à 1,108. L'alcool et l'ammoniaque le dissolvent avec dégagement de chaleur.

Popoff et Palewski l'ont transformé en *acide isopropyloxacétique*.

Il jouit des propriétés aldéhydiques, car il se combine aux bisulfites alcalins (Schröder).

Lorsque l'on fait passer rapidement le courant de chlore et que la température s'élève, il se forme du *dichlorovaléral* (Kündig),

$$C^{10}H^8Cl^2O^2,$$

liquide bouillant vers 147° et capable de se combiner au bisulfite de sodium pour former un composé cristallin ayant pour formule

$$C^{10}H^8Cl^2O^2\,S^2NaH\,O^6.$$

Enfin, lorsque l'action du chlore est prolongée jusqu'à refus, à 145°, l'excès de chlore étant enlevé par un courant d'acide carbonique, on peut isoler, par distillation fractionnée, un liquide ayant pour formule

$$C^{20}H^{12}Cl^6O^2,$$

corps qui peut être considéré comme le dérivé hexachloré de l'aldane divalérique, $C^{20}H^{18}O^2$. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; son odeur est repoussante ; sa densité à 14° est égale à 1,397. Il refuse de se combiner aux bisulfites alcalins. L'acide azotique fumant le transforme en un dérivé nitré, qui fournit une base sous l'influence réductrice du zinc et de l'acide chlorhydrique.

La soude, en solution alcoolique, lui enlève à l'ébullition deux molécules d'acide chlorhydrique, d'où résulte un nouveau dérivé chloré qui a pour formule

$$C^{20}H^{10}Cl^4O^2.$$

Ce composé tétrachloré bout à 208-210° ; son odeur rappelle celle de la menthe poivrée. Il est insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther ; sa densité à 14° est égale à 1,272 (Schröder).

ALDÉHYDES CAPROÏQUES.

On connaît deux corps qui répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^2$, l'aldéhyde caproïque normal et l'aldéhyde isocaproïque. Leur histoire est encore incomplète.

Aujourd'hui on connaît avec certitude cinq acides caproïques ; il est donc probable qu'il existe plusieurs aldéhydes caproïques isomériques.

I

ALDÉHYDE CAPROÏQUE NORMAL.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{12}H^{12}O^2 \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^6H^{12}O{=}CH^3\text{-}(CH^2)^4\text{-}CHO. \end{cases}$$

Syn. : *Isocapronaldéhyde normal.*

Il a été obtenu en distillant 10 p. de caproate normal de calcium avec 7 p. 1/4 de formiate de calcium (Lieben, Janecek).

Il bout à 127°,9. Son poids spécifique à zéro est égal à 0,8498, et 0,8335 à 20°.

Il s'oxyde facilement à l'air.

II

ALDÉHYDE ISOCAPROÏQUE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{12}H^{12}O^2 \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^6H^{12}O{=}(CH^3)^2\text{-}CH(CH^2)^2\text{-}CHO \end{cases}$$

Syn. : *Aldéhyde isobutylacétique.*

Ce corps paraît avoir été observé à l'état impur par Brazier et Gosseleth, dans l'huile brute que l'on obtient par la distillation sèche du capronate de baryum ordinaire. Il a été préparé à l'état de pureté par Rossi en distillant un mélange de caproate ou isobutylacétate et de formiate de calcium. Le liquide, ainsi obtenu, fournit avec le bisulfite de sodium des cristaux qui abandonnent l'aldéhyde sous l'influence des carbonates alcalins.

C'est un liquide aromatique, d'une odeur agréable, bouillant à 121°, sous la pression de 0,743.

Sous l'influence de l'amalgame de sodium, en solution acétique, il donne un alcool hexylique, bouillant à 150°, identique avec celui que Faget a retiré des eaux-de-vie de marc, et aussi avec celui qui a été décrit par Cahours et Pelouze, dans leurs recherches sur les pétroles d'Amérique (Rossi).

ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{14}O^{2}$
Atom . . . . . $C^{7}H^{14}O = CH^{3}(CH^{2})^{5}.CHO$.

Syn. : *Œnanthaldéhyde — Œnanthol — Hydrure d'œnanthyle.*

Ce corps a été signalé pour la première fois, en 1827, par Bussy et Lecanu dans leurs recherches sur l'huile de ricin. Son étude a été reprise en 1845 par Bussy, qui l'a décrit sous le nom d'*œnanthol* ou d'*aldéhyde œnanthylique*. Il a été étudié depuis cette époque par plusieurs chimistes, notamment par Erdmann, Erlenmeyer et Sigel, Fittig, Krafft, Perkin, H. Schiff, Tilley, Williamson.

Préparation.

Pour le préparer, d'après Bussy, on distille de l'huile de ricin, de manière à recueillir dans le récipient un liquide huileux, qui surmonte une légère couche aqueuse que l'on rejette. On redistille le produit avec 5 à 6 fois son volume d'eau pour séparer une notable quantité d'acide gras, non volatils dans un courant de vapeur d'eau. Ainsi obtenu, l'œnanthol est encore mélangé à de l'acroléine, à un peu d'acide œnanthylique et d'acide gras ; on l'agite avec de l'eau, qui sépare la majeure partie de l'acroléine, puis on le distille de nouveau avec de l'eau et l'on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne reste plus aucun résidu huileux, non volatil avec l'eau.

Le liquide distillé en dernier lieu étant encore légèrement acide, on l'agite avec une faible dissolution de baryte, tant qu'il rougit le tournesol ; finalement, on le distille et on recueille ce qui passe à 155-158°.

On peut opérer sa dessiccation sur du chlorure de calcium (Bussy, Williamson), mais non sur de l'anhydride phosphorique, qui le noircit et l'altère profondément (Bussy).

En vue d'abréger les opérations précédentes, Bertagnini conseille d'agiter le produit de la distillation de l'huile de ricin avec un soluté de carbonate de potassium, de distiller et de traiter le liquide huileux par une solution moyennement concentrée de bisulfite de sodium : l'œnanthol se dissout avec élévation de température, tandis que les produits étrangers restent à l'état insoluble. Par le refroidissement, la solution dépose des cristaux de sulfite-œnanthyl-sodium, dont on sépare l'aldéhyde en les décomposant à chaud par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique.

Erlenmeyer et Sigel ont indiqué la marche suivante : on distille 500 grammes d'huile de ricin dans une cornue de 2 litres $^{1}/_{2}$ de capacité. Le produit de la distillation est rectifié, puis agité à chaud avec une solution de bisulfite, obtenue en saturant d'acide sulfureux 500 grammes de soude cristallisée, dissoute dans 300 grammes d'eau. Les cristaux qui se déposent par le refroidissement sont fortement exprimés, puis distillés avec une dissolution alcaline ; l'huile qui surnage est desséchée sur du chlorure de calcium et rectifiée.

Krafft conseille d'opérer la distillation de l'huile de ricin dans le vide.

L'huile de ricin fournit jusqu'à 12 pour 100 de son poids d'œnanthol (Jourdan).

Propriétés.

L'œnanthol est un liquide incolore, transparent, très mobile, fortement réfringent; il possède une odeur aromatique, forte, persistante, non désagréable; sa saveur, d'abord sucrée, est ensuite âcre et persistante.

Il bout à 155-158° (Bussy), à 155-156° (Williamson), à 155° (Tilley), de 149 à 152° (Stædeler). Sa densité à + 7° est de 0,8271 (Bussy), de 0,827 à 17° (Bouis), de 0,8495 à 20° (Brühl); la densité de vapeur a été trouvée égale à 4,1 (Théorie : 3,952).

Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther; l'eau n'en dissout que très peu, mais assez cependant pour devenir aromatique. Il dissout lui-même une petite quantité d'eau, sans cesser d'être transparent : soumis en cet état à l'action de la chaleur, il commence à entrer en ébullition à quelques degrés au-dessus de 100°, en laissant d'abord passer la partie aqueuse, puis la température s'élève rapidement au voisinage de 155°; sur la fin de l'opération, la température s'élève encore, le liquide se colore et prend une réaction acide.

Chauffé en tubes scellés, vers 240°, l'œnanthol donne des produits de condensation, avec élimination des éléments de l'eau; un résultat analogue s'observe lorsque l'on chauffe son sulfite avec une lessive de potasse (Borodine).

En abandonnant l'œnanthol à lui-même, dans une atmosphère humide, il se forme des cristaux incolores, odorants, qui se maintiennent tels à 5 ou 6° au-dessus de zéro; comprimés dans du papier buvard, ces cristaux constituent une masse cassante, sonore, ayant l'aspect du camphre et l'odeur propre de l'œnanthol. Ils constituent alors un hydrate ayant pour formule

$$(2C^{14}H^{14}O^2).H^2O^2.$$

Cet hydrate cristallisable, dont les solutés alcooliques et éthérés sont précipitables par l'eau, reproduit par fusion son générateur.

L'œnanthol se polymérise avec la plus grande facilité sous l'influence de divers réactifs.

Versé goutte à goutte sur de la potasse en fusion, il dégage de l'hydrogène et se transforme en œnanthylate de potassium :

$$C^{14}H^{14}O^2 + KHO^2 = H^2 + C^{14}H^{13}KO^4.$$

Avec la potasse solide, au voisinage de zéro, il y a formation de deux corps, l'un cristallisé et l'autre liquide, donnant à la distillation de l'œnanthol et deux produits de condensation :

$$C^{28}H^{26}O^2 \text{ et } C^{56}H^{54}O^6.$$

Le premier de ces composés, $C^{28}H^{26}O^2$, a encore été obtenu en chauffant à 120° l'œnanthol avec de la potasse caustique (Tilley); il se forme également sous l'influence du zinc-éthyle (Beilstein et Rieth).

L'action de la potasse caustique, ainsi que celle du chlorure de zinc, a été étudiée à nouveau par Perkin. Voici le résultat de ses observations :

Lorsque l'on mélange lentement 200 grammes d'œnanthol avec 3 grammes de potasse caustique dans 200 centimètres cubes d'alcool absolu, à une température qui ne dépasse pas 30°, l'aldéhyde disparaît complètement au bout de 24 heures. On distille l'alcool, on verse de l'eau sur le résidu et l'on agite avec de l'éther le corps huileux qui se précipite. Le liquide aqueux s'empare d'acide œnanthylique et d'un nouvel acide ayant pour formule $C^{28}H^{26}O^4$.

Le liquide huileux est un mélange de deux aldéhydes que l'on peut séparer, par distillation fractionnée, dans un courant d'acide carbonique.

La partie qui distille à 260-300°, rectifiée de nouveau, bout à 277-279°; elle est neutre, s'oxyde facilement à l'air et ne se solidifie pas à —20°; sa densité à 15° est égale à 0,8494; elle est miscible à l'alcool et à l'éther en toute proportion. Elle réduit aisément le nitrate d'argent ammoniacal et donne avec le bisulfite de sodium un composé qui a pour formule

$$C^{28}H^{26}O^2,NaHS^2O^6.$$

C'est évidemment un aldane qui prend naissance, à la manière de l'aldéhyde crotonique, au moyen de l'acétaldéhyde, d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{14}O^2 - H^2O^2 = C^{28}H^{26}O^2.$$

L'œnanthol en fournit de 70 à 80 pour 100 de son poids.

En fractionnant dans le vide la portion qui distille au-dessus de 300°, on isole un nouveau corps bouillant de 330 à 340° et dont les analyses conduisent à la formule $C^{56}H^{50}O^2$. C'est une huile jaunâtre, douée d'une odeur désagréable, réduisant la solution ammoniacale de nitrate d'argent. Elle se forme sans doute par la condensation de 4 molécules d'œnanthol :

$$4C^{14}H^{14}O^2 - 3H^2O^2 = C^{56}H^{50}O^2.$$

D'après Perkin, lorsque l'on chauffe l'œnanthol en tubes scellés, pendant trois jours, à 180°, avec de l'anhydride acétique, il se produit des phénomènes de condensation, avec production de l'aldane $C^{56}H^{50}O^2$, identique avec le corps qui prend naissance avec la potasse caustique.

Le chlorure de zinc exerce une action analogue sur l'œnanthol sec. En traitant celui-ci, saturé d'eau, par une petite partie de ce sel et en chauffant le tout au bain-marie, on peut isoler du mélange, par distillation fractionnée, le corps $C^{28}H^{26}O^2$.

Ce dernier corps est bien un aldéhyde, car il peut fixer deux équivalents d'hydrogène pour se transformer en alcool correspondant, $C^{28}H^{28}O^2$. A cet effet, on dissout 100 grammes du produit dans 400 grammes d'éther, on verse cette solution sur de l'eau contenue dans une fiole munie d'un réfrigérant; on introduit ensuite peu à peu dans le mélange le double de la quantité théorique de sodium pour opérer la transformation. Après 7 jours d'action, on décante l'éther, on le lave à l'acide chlorhydrique et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Bref, on obtient une huile dont la plus grande partie distille entre 260 et 300°; en la chauffant avec de l'anhydride acétique, dans les conditions précédemment indiquées,

on transforme l'aldéhyde non attaqué en produits de condensation peu volatils, tandis que l'alcool qui a pris naissance se transforme en *acétate*,

$$C^{28}H^{28}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4}),$$

corps qui distille à 285-290° et dont la densité à 15° est égale à 0,868.

Saponifié par la potasse alcoolique, cet acétate fournit l'alcool cherché, $C^{28}H^{28}O^{2}$:

$$C^{28}H^{28}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4}) + KHO^{2} = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{28}H^{28}O^{2}.$$

C'est une huile incolore, insoluble dans l'eau, douée d'une légère odeur aromatique, ayant pour densité 0,852 à 15°; il est encore susceptible de fixer H^{2} pour former un alcool saturé, qui bout à 270-275°.

La portion bouillant au-dessus de 310°, séparée de l'alcool brut, n'est autre chose que l'aldane $C^{56}H^{50}O^{2}$, dont la formation est vraisemblablement due à l'action condensante de l'hydrate de sodium formé sur l'aldéhyde $C^{28}H^{26}O^{2}$ (Perkin).

D'après Bruylants, au contact du carbonate de potassium, l'œnanthol se condense, après 4 ou 5 jours, en une masse solide que l'on purifie par lavage à l'eau et par plusieurs cristallisations.

C'est un produit polymérisé qui fond à 51-52°; chauffé à 160-170°, il fournit à la distillation un liquide aldéhydique, qui se concrète facilement par le refroidissement.

L'acide azotique concentré transforme aussi, vers zéro, l'œnanthol en un polymère cristallin, inattaquable par la potasse caustique à la température ordinaire : c'est le *métœnanthol* de Bussy

Le *métœnanthol* constitue une masse blanche, inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid. Traité par l'alcool bouillant, il s'y dissout et cristallise en partie par le refroidissement. Exposé à l'action de la chaleur, il fond en un liquide incolore, d'une consistance huileuse, n'entrant en ébullition qu'à une température supérieure à 250°. Après avoir subi cette haute température, il peut encore se solidifier par l'action du froid et il en est de même de la partie distillée. Exposé pendant plusieurs jours à une température de 15 à 20°, il perd la propriété de se solidifier au-dessus de zéro, mais on peut la lui rendre en l'exposant dans un mélange réfrigérant à — 15°.

Enfin, ce métœnanthol, passé à la modification liquide, ne représente pas son générateur, comme on pourrait le croire, car il est alors inodore et d'une consistance huileuse; en outre, la potasse, la chaux, la soude et l'ammoniaque sont sans action sur lui à la température ordinaire (Bussy).

Laissé au contact de la chaux pendant quelques semaines, l'œnanthol donne naissance à de l'acide œnanthylique, à de l'alcool heptylique, ainsi qu'à plusieurs carbures que l'on peut isoler par distillation fractionnée, savoir :

$C^{14}H^{14}$	bouillant à	95-100°
$C^{16}H^{16}$	—	122-125°
$C^{18}H^{18}$	—	144-146°.

Le carbure bouillant à 163-165° n'a pu être obtenu à l'état de pureté : il renferme

une petite quantité de matière oxygénée, sans doute un peu d'alcool œnanthylique.

Il se forme en outre, dans la réaction précédente, de l'acétone œnanthylique, $C^{26}H^{26}O^{2}$, corps fusible à 30°,5, distillant à 253-254°; il provient sans doute de l'action de la chaleur sur l'œnanthylate de calcium (Fittig).

Lorsque l'on ajoute à l'œnanthol 5 fois son poids de baryte caustique en morceaux, il y a élévation de température et le mélange tend à perdre son odeur. Si, au bout de 24 heures, on agite le tout avec de l'éther pur, on obtient par évaporation spontanée un liquide huileux, incolore, ayant une faible odeur aromatique, qui rappelle celle de l'essence d'anis (Bussy).

L'œnanthol absorbe facilement l'oxygène de l'air, jusqu'à 10 pour 100 de son poids : il se tranforme alors en acide œnanthylique. Son acidification est même tellement rapide qu'il suffit de le transvaser d'un flacon dans un autre pour qu'il rougisse le papier de tournesol, bien qu'il soit parfaitement neutre avant cette petite opération. L'action est encore plus prompte lorsque l'on élève la température, surtout au voisinage du point d'ébullition.

Les corps oxydants l'attaquent naturellement avec une énergie plus grande encore.

Verse-t-on quelques gouttes d'œnanthol sur de l'acide chromique cristallisé, chaque goutte donne lieu à une vive combustion, accompagnée de projection et d'explosion.

Toutefois, avec une dissolution étendue d'acide chromique, il y a simplement formation d'acide œnanthylique.

On a vu plus haut que l'acide nitrique, à basse température, donne du métœnanthol. A chaud, cet acide agit tout autrement : étendu de deux volumes d'eau et additionné d'un demi-volume d'œnanthol, il y a production de vapeurs rutilantes à la distillation et on recueille de l'acide œnanthylique dans le récipient. Le produit distillé renferme en outre une petite quantité d'autres acides gras volatils, un peu d'essence dont l'odeur rappelle celle de la cannelle de Chine et que l'on rencontre surtout dans les premiers produits qui passent à la distillation. On sépare d'ailleurs facilement cette essence en saturant le liquide avec de la baryte et en le distillant de nouveau; on enlève ensuite, par décantation, la couche légère qui vient se former à la surface de l'eau. C'est un liquide neutre qui s'acidifie au contact de l'eau (Bussy).

Chauffé avec de l'acide sulfurique fumant, l'œnanthol fournit un acide conjugué qui donne des sels cristallisables avec la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb.

Lorsque l'on ajoute peu à peu du brome dans de l'œnanthol, jusqu'à ce que le liquide reste coloré en rouge brun, puis que l'on distille le tout à plusieurs reprises avec de l'eau, on isole finalement un liquide incolore qui brunit par dessiccation sous l'influence du chlorure de calcium ou sur l'acide sulfurique, et dont la composition se rapproche de la formule $C^{14}H^{13}BrO^{2}$.

Traité par le chlore, l'œnanthol fournit de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde œnanthylique trichloré,

$$C^{14}H^{11}Cl^{3}O^{2},$$

liquide huileux, plus dense que l'eau, d'une odeur non désagréable; il est peu stable, car il noircit à la distillation et dégage de l'acide chlorhydrique.

Avec le perchlorure de phosphore, on obtient le *chlorure d'œnanthylidène*, $C^{14}H^{14}Cl^2$.

Avec le perbromure de phosphore, il se forme du *bromure d'œnanthylidène*, $C^{14}H^{14}Br^2$; avec le chlorobromure, le même corps prend naissance (Bruylants).

Distillé à plusieurs reprises sur de l'anhydride phosphorique, l'œnanthol se transforme en heptylène.

Attaqué par l'acide chlorhydrique gazeux, en solution alcoolique, il y a formation d'œnanthylate d'éthyle (Williamson).

Toutefois, suivant H. Schiff, dissous dans 4 volumes d'alcool saturé d'acide chlorhydrique, il ne fournit d'éther œnanthylique qu'autant qu'il renferme de l'acide œnanthylique. La solution alcoolique étant sursaturée de gaz chlorhydrique, il se sépare un liquide léger qui est du *chlorure d'œnanthylidène-oxéthyle*, $C^{18}H^{19}ClO^2$; en atomes,

$$C^9H^{19}ClO = C^7H^{14}\left\{\begin{array}{l}O.C^2H^5\\ Cl\end{array}\right.$$

liquide insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et l'éther, que l'eau chaude décompose lentement. Il ne peut être distillé sans décomposition : il se dégage de l'acide chlorhydrique, de l'éthylène, du chlorure d'éthyle, de la vapeur d'eau, le tout accompagné de divers carbures d'hydrogène, mêlés à un ou deux composés oxygénés. Lorsqu'on le chauffe jusqu'à 320°, il reste dans la cornue un liquide brun, épais, qui fournit à une température plus élevée divers produits : de l'heptylène, un chlorure huileux, jaune, empyreumatique, $C^{28}H^{26}$, qui bout à 245-260°; enfin, une huile épaisse, d'un jaune verdâtre, qui se prend par le refroidissement en une masse térébenthineuse, ayant pour formule $C^{28}H^{22}$ et qui bout de 320 à 330°.

Il reste comme résidu un produit très épais, poisseux, jaune brun, qui paraît avoir pour formule $C^{28}H^{18}$.

Parmi les produits de la distillation, on trouve, en outre, un corps oxygéné qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal, se combine aux bisulfites alcalins, lequel n'est autre chose que l'aldane, $C^{28}H^{26}O^2$ (H. Schiff).

On se rend compte de la formation de ces produits complexes ainsi qu'il suit :

$$C^{14}H^{14}\left\{\begin{array}{l}O^2\text{-}C^4H^5\\ Cl\end{array}\right. = C^4H^4 + H^2O^2 + HCl + C^{14}H^{12}$$

$$2C^{14}H^{14}\left\{\begin{array}{l}O^2.C^4H^5\\ Cl\end{array}\right. = C^4H^4 + C^4H^4Cl^2 + 2H^2O^2 + C^{28}H^{26}.$$

On peut admettre qu'au moment de la formation de ces carbures non saturés, plusieurs molécules se réunissent dans les distillations successives :

$$3C^{14}H^{12} = C^{14}H^{14} + C^{28}H^{22}$$
$$4C^{14}H^{12} = 2C^{14}H^{14} + C^{28}H^{20}$$
$$5C^{14}H^{12} = 3C^{14}H^{14} + C^{28}H^{18}, \text{ etc.}$$

Ce qui s'accorde avec cette interprétation, c'est qu'à chaque distillation des carbures plus condensés, il se produit toujours de nouvelles quantités d'heptylène, $C^{14}H^{14}$.

L'œnanthol réduit le nitrate d'argent. Lorsque l'on opère en présence de l'ammoniaque, il se produit, au sein du mélange, une masse blanche qui donne bientôt naissance à un miroir métallique.

Chauffé à 150-160° avec du sulfocyanure d'ammonium, en présence d'un peu d'eau, il engendre de l'*oxysulfure d'œthylidène :*

$$C^2AzS^2.AzH^4 + 2C^{14}H^{14}O^2 + H^2O^2 = 2AzH^3 + C^2O^4 + C^{28}H^{28}S^2O^2.$$

L'hydrogène sulfuré n'agit qu'avec une grande lenteur, mais l'action devient plus rapide en présence d'une petite quantité de perchlorure de phosphore, sans doute par suite de la formation de chlorure d'œnanthylidène. Il ne se produit pas d'acide chlorydrique dans cette réaction. En rectifiant le liquide, on recueille de l'*oxysulfure d'œnanthylidène*, corps bouillant au-dessus de 200°, dont la densité à 23° est égale à 0,875 (H. Schiff).

Agité avec une solution concentrée et incolore de sulfure d'ammonium, l'œnanthol engendre une huile épaisse, incolore, insoluble dans l'eau, ayant pour densité 0,896 à 24°, susceptible de s'unir avec les acides. Son chlorhydrate,

$$C^{42}H^{45}Az^2S^4.HCl,$$

est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en aiguilles prismatiques. C'est l'*œnantholthialdine* de H. Schiff, corps qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^{14}H^{14}O^2 + AzH^3 + 2H^2S^2 = C^{42}H^{45}AzS^4 + 3H^2O^2.$$

En présence de l'ammoniaque et du sulfure de carbone, l'œnanthol fournit des cristaux prismatiques, incolores, auxquels on enlève facilement le soufre qu'ils renferment (H. Schiff).

L'œnanthol se combine aisément aux bisulfites alcalins, avec dégagement de chaleur. Il se forme des combinaisons cristallines qui prennent également naissance lorsqu'on dirige un courant d'acide sulfureux dans une solution alcoolique de potasse, de soude ou d'ammoniaque.

Le *sel d'ammonium, sulfite d'œnanthyl-ammonium,*

$$C^{14}H^{14}O^2.SH(AzH^4)O^6,$$

est sous forme de petits prismes brillants, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Bouillis avec de l'eau, ils dégagent de l'œnanthol et il reste du bisulfite d'ammonium en dissolution; chauffés en tubes scellés, à 260-270°, avec de la chaux sodée, ou même seuls, ils donnent de la *trihexylamine*, $(C^{12}H^{13})^3Az$ (Petersen et Gössemann).

Le *sulfite d'œnanthyle-potassium* se sépare de la solution alcoolique sous forme de petites aiguilles.

Le *sulfite d'œnanthyle-sodium,*

$$C^{14}H^{14}O^2.NaHS^2O^6,$$

est en petites paillettes très brillantes, grasses au toucher, très solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant, à peine solubles dans l'alcool froid.

La solution aqueuse précipite les sels de baryum, de plomb, d'argent. A l'ébulli-

tion, elle abandonne de l'œnanthol, surtout sous l'influence des acides ou des alcalis. A froid, les acides minéraux restent sans action. Le chlore et le brome agissent immédiatement; l'iode ne réagit qu'à chaud.

DÉRIVÉS AZOTÉS.

L'œnanthol-ammoniaque, $C^{14}H^{14}O^2.AzH^3$, a été préparé par Erlenmeyer en versant dans 150 grammes d'ammoniaque (D = 0,89) 80 grammes d'œnanthol : il se forme une couche huileuse que l'on dessèche sur de l'acide sulfurique.

Avec le gaz ammoniac, on obtient l'*hydrœnanthylamide* (Triœnanthylidène-diamine), $(C^{14}H^{14})^3Az^2$:

$$3C^{14}H^{14}O^2 + 2AzH^3 - 3H^2O^2 = (C^{14}H^{14})^3Az^2;$$

c'est un corps huileux qui bout au-dessus de 400° sans décomposition, incapable de se combiner avec les acides. Chauffé avec de l'eau, à 120-130°, il fournit successivement : la *triœnanthoxaldine*, $C^{42}H^{42}AzO^2$, et la *tétrœnanthoxaldine*, $C^{56}H^{55}AzO^2$, corps huileux, jaunâtres, insolubles dans l'eau, ne se combinant pas avec les acides (H. Schiff).

Lorsque l'on traite successivement l'œnanthol par l'acide cyanhydrique pur, puis par l'acide chlorhydrique bouillant, on obtient l'*acide hydroxycaprilique*, $C^{16}H^{16}O^2$, acide qui cristallise en lamelles incolores, fusibles à 69°,5, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Dans la 1re phase de la réaction, il se produit du *cyanhydrate d'œnanthol* ou *nitryle hydroxycaprylique*,

$$C^{14}H^{14}O^2.C^2AzH,$$

liquide huileux, incolore, plus dense que l'eau, à peine soluble dans ce véhicule.

Avec l'œnanthol saturé d'ammoniaque et l'acide cyanhydrique pur, on obtient une couche huileuse, mélange d'amidocaprylonitryle, $C^{16}H^{16}Az^2$, et d'*imidocaprylonitryle*, $C^{32}H^{29}Az^3$, dernier corps qui se dissout seul dans l'acide chlorhydrique étendu :

$$C^{14}H^{14}O^2.AzC^2H + AzH^3 - H^2O^2 = C^{16}H^{16}Az^2$$
$$2(C^{14}H^{14}O^2.AzC^2H) + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^{36}H^{29}Az^3.$$

Le nitryle impur, bouilli avec de l'acide chlorhydrique, donne naissance à l'*acide amidocaprylique* (Erlenmeyer, O. Sigel).

L'œnanthol réagit sur l'amylamine, avec dégagement de chaleur : il se forme un liquide jaune, oléagineux, d'une faible odeur rance, d'une saveur amère, qui ne peut être distillé sans se décomposer partiellement. C'est la *diœnanthylidène-diamylamine*,

$$C^{48}H^{50}Az^2,$$

corps dépourvu de propriétés basiques, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2\ Az\begin{cases}C^{10}H^{11}\\ H\\ H\end{cases} + 2C^{14}H^{14}O^2 = Az^2\begin{cases}(C^{14}H^{14})^2\\ (C^{10}H^{11}) + 2H^2O^2\end{cases}$$

Un mélange d'aniline et d'œnanthol, à équivalents égaux, s'échauffe sensiblement et fournit une masse dense que l'on débarrasse de l'aniline libre au moyen de l'acide chlorhydrique dilué, puis qu'on lave avec de l'eau et que l'on sèche au bain-marie.

Dans cette réaction, il y a élimination d'eau et formation de *diœnanthylidène-diphénamine* $(C^{12}H^5)^2(C^{14}H^{14})^2Az^2$:

$$2C^{12}H^7Az + 2C^{14}H^{14}O^2 = 2H^2O^2 + (C^{12}H^5.C^{14}H^{14})^2Az^2.$$

Avec le sulfite d'œnanthyl-sodium et l'aniline, ou encore avec la diphénylurée et l'œnanthol, le même composé prend également naissance :

$$2(C^{14}H^{14}O^2.NaHS^2O^6) + 2C^{12}H^7Az = S^2Na^2O^6 + S^2O^4 + 3H^2O^2 + C^{52}H^{28}Az^2.$$

C'est un liquide jaune, oléagineux, qui ne se combine ni aux acides, ni au chlorure platinique.

L'éthylaniline se comporte de la même manière que l'aniline : elle engendre de l'*œnanthylidène-diéthyle-diphénamide*,

$$(C^{14}H^{14})(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)^2Az^2,$$

liquide jaune, qui brunit au-dessus de 100°, distille à 215-220° ; il ne se combine ni aux acides, ni aux chlorures métalliques.

Avec l'allylaniline, il se fait de l'*œnanthylidène-diallyle-diphénamine*,

$$(C^{14}H^{14})(C^{12}H^5)^2(C^6H^5)^2Az^2,$$

substance huileuse, neutre, jaunâtre, à saveur amère, d'une odeur de géranium, bouillant au-dessus de 200° en se décomposant partiellement.

En chauffant l'œnanthol avec la succinanilide, à 150-160°, il y a formation de *diœnanthylidène-diphénamide* et d'acide succinique. Avec la benzanilide, vers 110°, on obtient à la distillation un produit solide qui se concrète dans le col de la cornue, et un liquide huileux qui laisse déposer des cristaux ; en traitant le tout par l'éther, on extrait de la masse de l'acide benzoïque, de l'anhydride benzoïque et de la diœnanthylidène-diphénamine.

L'œnanthol réagit, dès la température ordinaire, sur la tolylène-diamine ; la réaction est rapidement terminée au bain-marie. On peut isoler une huile épaisse qui constitue la *diœnanthylidène-toluylène-diamine*,

$$C^{42}H^{34}Az^2 = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^6 \\ C^{14}H^{14} \\ C^{14}H^{14} \end{array} \right.$$

corps insoluble dans l'eau, dont le soluté alcoolique possède le dichroïsme jaune des sels d'urane. Au contact des acides, il rougit et se dissout alors dans l'alcool avec une couleur rouge sang. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^6 \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right. + 2C^{14}H^{14}O^2 = 2H^2O^2 + Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^6 \\ (C^{14}H^{14})^2 \end{array} \right.$$

La rosaniline se comporte ici comme les amines précédentes. Avec l'acétate de cette base, la réaction commence à la température ordinaire, avec élimination des éléments de l'eau. En triturant le mélange dans une capsule, tant qu'il se produit une absorption, on finit par obtenir une masse cuivrée, dont la solution alcoolique est d'un bleu magnifique; les alcalis caustiques en précipitent des flocons rouges, cristallins, qui donnent avec les acides des sels cristallisés, insolubles dans l'eau, d'un aspect cuivré, lesquels renferment de la *triœnanthylidène-dirosaniline*,

$$C^{108}H^{60}Az^{6} = Az^{6} \left\{ \begin{array}{l} 2C^{40}H^{16} \\ 2C^{14}H^{14} \end{array} \right.$$

Cette base s'unit aux acides faibles, même à l'acide carbonique, et fournit plusieurs chloroplatinates. Elle se rapproche évidemment des composés dérivés de l'aniline, de la toluidine, de la toluène-dianine ; car la majeure partie de la masse est de l'*œnanthylidène-ditoluène-diamine*, $C^{42}H^{26}Az$, amide à peine basique, dont le chloroplatinate est jaunâtre [1].

L'*œnanthylidène-dibenzo-diamide*,

$$C^{42}H^{26}Az^{2}O^{4},$$

se forme lorsque l'on chauffe une molécule d'œnanthol avec deux molécules de benzamide :

$$C^{14}H^{14}O^{2} + 2C^{14}H^{7}AzO^{2} = C^{42}H^{26}Az^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Il ne faut pas trop chauffer, car alors le rendement est faible, sans doute par suite d'un dédoublement partiel.

Elle se dépose de l'alcool bouillant sous forme d'une masse floconneuse, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther. C'est un corps neutre qui fond à 128°, inattaquable par les solutions alcalines, mais que l'acide chlorhydrique bouillant dédouble en œnanthol et en benzamide.

Le dérivé nitré correspondant,

$$C^{42}H^{24}(AzO^{4})^{2}Az^{2}O^{4},$$

s'obtient en remplaçant la benzamide par le nitrobenzamide. Il fond à 170° et se comporte de la même manière que le précédent vis-à-vis des dissolvants. Le sulfure d'ammonium le réduit et le transforme en dérivé amidé (Médicus).

A la suite des aldéhydes qui précèdent, on a encore signalé quelques aldéhydes appartenant à la série grasse, mais leur histoire est à peine ébauchée. Voici leur énumération :

1. H. Schiff, Soc. Ch., t. VI. p. 291.

1°

Aldéhyde isocaprique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{20}O^2$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{20}O$.

Syn. : *Isocaprinaldéhyde.*

On a longtemps considéré comme aldéhyde caprique le produit aromatique que l'on retire de l'essence de rue, mais ce corps n'est autre chose que l'acétone méthylnonylique.

Borodin, en 1870, a obtenu l'aldéhyde isocaprique par réduction de l'acide isocaprique.

C'est un liquide incolore, très stable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant à 169° sous la pression de 747^{mm}; son poids spécifique à zéro est égal à 0,82785.

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins. Soumis à l'action de l'acide chromique, ou encore à celle de la potasse fondante, il se convertit en acide isocaprique [1].

2°

Aldéhyde laurique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{24}O^2$
Atom. . . . . $C^{12}H^{24}O$.

Syn. : *Laurinaldéhyde.*

Obtenu par Kraffts en distillant dans le vide un mélange de formiate de calcium et de laurate de baryum ou de calcium.

Il se présente sous la forme d'une masse cristalline, fusible à 44°,5, bouillant à 142-143° sous la pression de 22^{mm}, et de 184-185° sous celle de 100^{mm} [2].

3°

Aldéhyde myristique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{28}O^2$
Atom. . . . . . $C^{14}H^{28}O$.

Syn. : *Myristinaldéhyde.*

Prend naissance lorsque l'on distille dans le vide le myristate de calcium avec le formiate de calcium (Kraffts).

1. Jahresbericht der Chemie, 680; 1870.
2. Berichte der Deuts. Chemie Gesellschaft, 5; 481. 1414, 1415, 1416, 1417.

Corps solide, fusible à 50°5, bouillant à 168-169° sous la pression de 22mm, à 214-215° sous celle de 100mm.

4°

Aldéhyde palmitique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{32}H^{32}O^2$
Atom. . . . . . $C^{16}H^{32}O$.

Syn. : *Palmitinaldéhyde*.

Préparé par Kraffts comme les corps précédents, c'est-à-dire en distillant dans le vide du palmitate de baryum avec du formiate de baryum.

Il se dépose de sa solution éthérée en cristaux très brillants, qui fondent à 58° et qui entrent en ébullition à 192-193° sous la pression de 22mm, à 239-240° sous celle de 100mm.

Il est peu soluble dans l'éther. Il se combine aux bisulfites alcalins et réduit le nitrate d'argent.

Frideau paraît avoir obtenu le même corps, fusible à 46-47°, en oxydant l'alcool cétylique au moyen de l'acide chromique ; 100 parties de ce corps dissolvent :

	Alcool à 84°	Alcool à 98°	Éther.
A 16°.	0,23	0,64	16
A l'ébullition. . .	4	12	—

5°

Aldéhyde stéarique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{36}H^{36}O^2$
Atom. . . . . . $C^{18}H^{36}O$.

C'est un corps solide, bleuâtre, soluble dans l'éther. Il fond à 63°,5, bout à 212-213° à la pression de 22mm, à 259-260° sous celle de 100mm.

CHAPITRE III

COMBINAISON DES ALDÉHYDES AVEC LES ALCOOLS

ACÉTALS

Formules générales { Équiv. . . . . $C^{2n}H^{2n+2}O^{4}$
Atom. . . . . $C^{n}H^{2n+2}O^{2} = C^{n}H^{2n}(O.C^{n}H^{2n+1})^{2}$.

Les acétals sont des corps qui résultent de la combinaison des aldéhydes avec les alcools.

En général, ils résultent de l'union d'une molécule d'aldéhyde et de deux molécules d'alcool, avec élimination d'une molécule d'eau[1].

Ils prennent ordinairement naissance, comme produits secondaires, dans la préparation des aldéhydes, ces derniers s'unissant en partie à l'alcool au moment de leur formation.

Lorsque l'on oxyde un mélange de deux alcools, on obtient à la fois un acétal ordinaire et un acétal mixte, comme l'indiquent les équations suivantes :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + 2\,C^{4}H^{6}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{2}[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{6}O^{2})]$$
$$C^{4}H^{4}O^{2} + C^{2}H^{4}O^{2} + C^{4}H^{6}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{2}[C^{2}H^{2}(C^{4}H^{6}O^{2})].$$

Les combinaisons des aldéhydes avec les alcools paraissent s'opérer plus facilement en présence de l'acide acétique (Alsberg).

Les acétals sont des corps liquides, doués d'une odeur spéciale, aromatique. Ils sont peu solubles dans l'eau, encore moins dans des solutés de chlorure de calcium.

Les alcalis ne les attaquent que difficilement. Chauffés en vase clos avec de l'acide acétique, ils donnent de l'aldéhyde et de l'éther acétique.

1. La nomenclature qu me paraît préférable pour désigner ces corps est celle-ci : faire précéder le mot générique *acétal* d'un préfixe indiquant la nature de l'aldéhyde et le faire suivre d'un adjectif qui indique l'alcool ou les alcools combinés.

1°

Méthylacétal diméthylique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^6H^8O^4 = C^2H^2O^2[C^2H^2(C^2H^4O^2)]$
Atom. . . . . . $C^3H^8O^2 = CH^2(O.CH^3)^2$.

Syn.: *Méthylal — Diméthylate de Méthylène.*

En distillant un mélange d'alcool méthylique, d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, Grégory a obtenu un liquide que Kane et Dumas ont examiné sous le nom de *forméthylal* et qui a été considéré à l'origine comme un éther formique tribasique.

Malaguti a démontré que ce liquide n'est autre chose qu'un mélange d'éther méthylformique et d'une nouvelle substance à laquelle il a donné le nom de *méthylal*. Ce savant a émis l'opinion que le méthylal, dont la formule $C^6H^8O^4$ représente 4 volumes de vapeur, était un premier degré d'oxydation de l'éther méthylique. Regnault, le premier, l'a considéré comme étant le corps correspondant dans la série de l'esprit de bois de l'acétal dans la série de l'alcool éthylique.

Pour préparer le méthylal, on distille un mélange de deux parties d'esprit de bois et de 3 parties d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, avec 2 parties de peroxyde de manganèse (Kane). On recueille un liquide huileux, éthéré, qui est un mélange de formiate de méthyle et de méthylal; on isole ce dernier en agitant à chaud le produit brut avec de la potasse caustique qui détruit l'éther, sans attaquer le méthylal.

D'après Renard, dans l'électrolyse de l'alcool méthylique, additionné de 5 % d'eau acidulée au 1/4 d'acide sulfurique, on obtient un liquide qui fournit à la distillation un mélange d'éther méthylformique et de méthylal, fait qui n'a rien d'étonnant, puisque l'action consiste, en définitive, dans une oxydation régulière qui se produit au pôle positif sous l'influence de l'oxygène naissant.

Le méthylal est un liquide limpide, doué d'une odeur agréable, qui rappelle celle de l'éther acétique. Il exige 3 volumes d'eau pour se dissoudre; la potasse caustique et le chlorure de calcium le séparent de cette dissolution. Il est soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Il bout à 42°, sous la pression de 0,7615 ; sa densité, comparée à celle de l'eau à 4°, est de 0,855 (Malaguti), de 0,8604 à 20° (Brühl).

Chauffé légèrement avec de l'acide nitrique étendu d'un peu d'eau, il est décomposé : il se dégage du deutoxyde d'azote et il y a production d'acide formique, sans dégagement d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone. Il ne se produit pas d'alcool méthylique dans cette réaction.

Mêlé avec une dissolution alcoolique de potasse caustique, il finit par disparaître et par donner du formiate de potassium, après une agitation longtemps prolongée.

Le chlore n'agit sur lui qu'avec une grande lenteur. Ce n'est qu'après plusieurs heures d'action que l'on observe une légère élévation de température, accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique; puis, à un certain moment, la réaction devient très vive et la température s'élève brusquement. La matière huileuse, qui

reste comme résidu, laisse cristalliser, du jour au lendemain, du sesquichlorure de carbone, tandis que les eaux de lavage contiennent de l'acide formique :

$$C^6H^8O^4 + 6Cl^2 = C^4Cl^6 + C^2H^2O^4 + 6HCl.$$

II

ÉTHYLACÉTAL DIMÉTHYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^8H^{10}O^4 = C^4H^4O^2[C^2H^2(C^2H^4O^2)]$
Atom. . . . $C^4H^{10}O^2 = CH^3.CH(O.CH^3)^2$.

Syn. : *Diméthylacétal.*

Il a été découvert par Wurtz en soumettant à l'oxydation un mélange d'alcool méthylique et d'alcool éthylique, au moyen du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. Dancer a constaté sa présence, à la dose de 5 à 10 grammes par litre, dans l'esprit de bois brut rectifié.

Pour le préparer, on introduit dans une cornue spacieuse 300 p. d'acide sulfurique, 300 p. d'eau, 200 p. de peroxyde de manganèse; on ajoute ensuite un mélange de 100 p. d'alcool et de 90 p. d'esprit de bois. Dès que l'effervescence qui se manifeste a cessé, on distille de manière à recueillir une quantité de liquide égale à celle du mélange spiritueux ; on rectifie ce liquide en séparant ce qui passe au-dessous et au-dessus de 68° ; on arrête l'opération lorsque le thermomètre atteint la température de 85°.

La portion qui passe au-dessous de 68° est rectifiée de manière à lui enlever la majeure partie de l'aldéhyde qu'elle renferme; on la traite alors à deux reprises différentes par de la potasse caustique, puis on l'agite avec une solution concentrée de chlorure de calcium : il se sépare une couche éthérée contenant le corps cherché, de l'acétal et des composés intermédiaires. On le purifie par plusieurs distillations fractionnées, pour isoler d'abord ce qui passe entre 60 et 70°, puis la portion qui bout à 65°.

Dans cette opération, on peut isoler une certaine quantité d'un liquide bouillant vers 85°, lequel n'est autre chose que le composé suivant.

Le diméthylacétal est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur éthérée, pénétrante, qui rappelle celle des composés méthyliques. Il bout à 64°,4. Sa densité à zéro est égale à 0,8555 (Wurtz), à 0,8787 (Alsberg); elle est de 0,859 à 14° et de 0,8476 à 25° (Dancer).

Il exige une grande quantité d'eau pour se dissoudre. Il brûle avec une flamme blanche, bordée de bleu, assez éclairante (Wurtz).

III

Éthylacétal méthyléthylique

Formules { Équiv. $C^{10}H^{12}O^{4} = C^{4}H^{4}O^{2}[C^{2}H^{2}(C^{4}H^{6}O^{2})]$
Atom. $C^{5}H^{12}O^{2} = CH^{3}CH \begin{cases} O.CH^{3} \\ O.C^{2}H^{5}. \end{cases}$

Syn. : *Méthylacétal — Acétalméthyle.*

Il se prépare comme le précédent, en soumettant successivement à la distillation fractionnée, à l'action de la potasse et à celle du chlorure de calcium, la portion qui passe de 68 à 85°.

C'est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur pénétrante, éthérée, analogue à celle de l'acétal ordinaire.

Sa densité à zéro est égale à 0,8555 ; sa densité de vapeur a été trouvée de 3,475 (théorie : 3,54). Il bout vers 85°.

Il exige quinze volumes d'eau environ pour se dissoudre.

Il est soluble en toute proportion dans l'alcool ; l'eau, surtout additionnée de chlorure de calcium, précipite cette dissolution alcoolique ; toutefois, lorsque l'alcool prédomine, l'eau ne donne plus lieu à aucun précipité.

Il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. La potasse caustique est sans action sur lui (Wurtz).

IV

Éthylacétal monoéthylique.

Formules { Équiv. $C^{8}H^{10}O^{4} = C^{4}H^{4}O^{2}(C^{4}H^{6}O^{2})$
Atom. $C^{4}H^{10}O^{2} = CH^{3}.CH \begin{cases} OH \\ O.C^{2}H^{5}. \end{cases}$

Syn. : *Monoéthylate d'éthylidène.*

Il paraît se former, d'après Renard, lorsque l'on soumet à l'électrolyse, au moyen de quatre éléments de Bunsen, de l'alcool additionné d'environ 5 pour 100 d'eau acidulée au quart d'acide sulfurique. Tandis qu'il se dégage de l'hydrogène en abondance au pôle négatif, il ne se produit aucun gaz au pôle positif, tout l'oxygène mis en liberté étant utilisé pour oxyder l'alcool.

Après quarante-huit heures d'action, en opérant sur 100 centimètres cubes de mélange, on arrête l'expérience. La liqueur, qui a pris une teinte légèrement ambrée, est soumise à la distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe de 40 à 80°. En ajoutant au produit distillé du chlorure de calcium, puis de l'eau, il se sépare un liquide fortement odorant que l'on sursature de chlorure de calcium et que l'on soumet de nouveau à la distillation : il passe un mélange d'aldéhyde, de formiate et d'acétate d'éthyle, d'acétal et du corps cherché. Pour isoler ce dernier, on fait bouillir au réfrigérant ascendant, avec de la potasse, la portion qui passe de

c43 à 60°, afin de décomposer les éthers ; on sursature de chlorure de calcium le produit distillé et on rectifie de nouveau. Après un autre traitement par l'eau et le chlorure de calcium, puis à chaud et en tubes scellés par une solution concentrée de potasse, et enfin dessiccation sur du carbonate de potassium, on recueille finalement par distillation fractionnée un liquide bouillant à 88-90°. C'est l'éthylate monoéthylique de Renard.

Il est peu soluble dans l'eau ; le carbonate de potassium et le chlorure de calcium le précipitent de sa solution aqueuse. Il bout à 88-90°. Soumis à l'action de l'oxygène électrolytique, il se transforme en acide acétique; sans donner de quantités appréciables d'acide formique. Même résultat avec l'acide chromique.

Dans l'électrolyse de l'alcool éthylique, il ne se produit qu'en faible proportion, de telle sorte que l'on peut émettre des doutes sur sa véritable nature, d'autant plus que Jacobsen, par l'action de l'eau sur l'éther monochloré, a signalé un liquide de même composition, mais dont le point d'ébullition est situé au-dessous de 50° (1).

V

Éthylacétal diéthylique.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{14}O^{4} = C^{4}H^{4}O^{2}[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{6}O^{2})]$
{ Atom. . . . $C^{6}H^{14}O^{2} = CH^{3}CH(O.C^{2}H^{5})^{2}$

Syn. : *Acétal — Aldéhyde dialcoolique.*

Historique.

Il a été entrevu en 1833, à l'état impur, par Dœbereiner, en soumettant l'alcool à l'action simultanée de l'air et du noir de platine. La même année, Liebig le caractérisa et lui donna le nom d'*acétal*, afin de rappeler qu'il prend naissance comme produit intermédiaire, en même temps que l'aldéhyde, dans la transformation de l'alcool en acide acétique.

Il a été signalé dans le vieux vin par Dœbereiner, dans l'alcool brut par Geuther et Alsberg ; en effet, les parties les plus volatiles de l'alcool brut en renferment au bout de quelque temps une notable quantité, qui se forme par la combinaison de l'alcool et de l'aldéhyde, contenus dans ces liquides ; d'ailleurs l'alcool et l'aldéhyde se combinent à froid, après quelques mois de contact (Kræmer). Toutefois, ces assertions ont été contredites par Kékulé, qui pense que l'alcool brut ne renferme autre chose que de l'aldéhyde et du paraldéhyde.

Depuis Liebig, l'acétal a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Stas, Wurtz et Frapolli, Lieben, Beilstein, Bischoff, Carius, etc.

Modes de formation. — Propriétés.

L'acétal prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsque l'on chauffe en vase clos et au bain-marie, avec de l'éthylate de sodium,

1. Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft, VI, 215.

le chlorure de Wurtz et Frapolli, $C^8H^9ClO^2$, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool absolu et d'aldéhyde.

2° Dans l'attaque du bromure d'éthylidène, à basse température, par l'éthylate de sodium bien sec (Wurtz et Frapolli) :

$$C^4H^4Br^2 + 2C^4H^5NaO^2 = 2NsBr + C^4H^4(C^4H^6O^2)^2.$$

Il est à noter que si l'on remplace le bromure par le chlorure d'éthylidène, il se forme de l'éthylène chloré, de l'alcool et des traces seulement d'acétal :

$$C^4H^4Cl^2 + C^4H^5NaO^2 = NaCl + C^4H^6O^2 + C^4H^3Cl.$$

3° Lorsque l'on fait réagir l'alcool en excès, à une température élevée, sur le bromure d'éthylène (Carius).

4° Dans l'attaque à chaud de l'iodéthyline, en solution alcoolique, par l'éthylate de sodium (Baumstark).

5° En chauffant l'aldéhyde avec de l'alcool, en tubes scellés (Geuther).

6° En faisant passer dans un mélange fortement refroidi d'alcool et d'aldéhyde un courant soutenu d'hydrogène phosphoré (Engel et de Girard).

7° Dans l'oxydation des matières albuminoïdes par le peroxyde de manganèse (Frœhde).

On le prépare ordinairement au moyen de l'alcool. A cet effet, on peut utiliser le procédé primitif de Dœbereiner, perfectionné par Stas.

On introduit dans un ballon à col large, de 40 à 50 litres de capacité, des fragments de pierre ponce lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée au rouge ; on les humecte avec de l'alcool à 98° et l'on dispose au-dessus d'eux de petites capsules de verre à fond plat, recouvertes d'une mince couche de noir de platine. On ferme le col avec un plan de verre parfaitement dressé et l'on abandonne le tout dans un endroit où la température se maintient au voisinage de 20°, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'alcool soit transformée en acide acétique. On fait alors arriver au fond du ballon 1 à 2 litres d'alcool à 60°, de manière que la ponce ne soit pas entièrement couverte de liquide. On adapte de nouveau le plan de verre et l'on abandonne le tout au repos, à la même température que précédemment. Au bout de 15 à 20 jours, en ayant soin de donner de temps en temps accès à l'air, on soutire un liquide visqueux, que l'on remplace par une quantité équivalente d'alcool à 60°, et l'on renouvelle cette petite manipulation, jusqu'à ce que l'on ait recueilli quelques litres de liquide.

On neutralise ce liquide, qui est fortement acide, avec du carbonate de potassium, et on y dissout autant de chlorure de calcium qu'il peut en prendre ; on le distille ensuite, de manière à ne retirer que le quart du produit dans un récipient fortement refroidi.

Le liquide distillé, saturé de chlorure de calcium fondu, abandonne un fluide très volatil, à odeur suffocante. On décante cette couche, puis on ajoute avec précaution de l'eau à la dissolution saline, ce qui amène la séparation d'une nouvelle quantité du fluide éthéré, que l'on réunit à la première. La substance ainsi préparée est un mélange d'aldéhyde, d'alcool, d'éther acétique et d'acétal.

Pour isoler ce dernier, on ajoute au mélange du chlorure de calcium en poudre, tant qu'il s'y liquéfie ; on chauffe le liquide décanté au bain d'eau, à une tempéra-

ture croissante, mais sans amener l'ébullition, jusqu'à ce que le produit qui distille ne réduise plus l'azotate d'argent ammoniacal.

Le résidu, dépouillé d'aldéhyde, est additionné d'un grand excès d'une solution très concentrée de potasse caustique, afin de détruire l'éther acétique, ce qui arrive au bout de 2 ou 3 jours, lorsque l'on opère sur une centaine de grammes à la fois et que l'on prend la précaution d'agiter très souvent le mélange.

Il ne reste plus qu'à laver l'acétal avec son volume d'eau, à le faire digérer sur du chlorure de calcium fondu pour le dessécher, à le soumettre à la distillation dans une cornue contenant un peu de mercure sec ou des fils de platine (Stas).

L'acétal se forme encore, en quantité considérable, lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans de l'alcool à 80°, refroidi à 12 à 15° au-dessous de zéro. On cesse le courant gazeux lorsqu'il commence à se produire des dérivés par substitution, ce qui a lieu dès le mélange se trouble par l'addition de l'eau. Le liquide, qui est alors très acide, est soumis à la distillation, de façon à ne recueillir que le premier quart; celui-ci est neutralisé au moyen de la craie et l'on en retire encore un quart. Les deux liquides distillés étant réunis, on y ajoute du chlorure de calcium fondu, qui en sépare immédiatement un fluide très volatil, formé d'alcool, d'aldéhyde, d'éther acétique et d'acétal. A l'aide du chlorure de calcium fondu, on enlève le plus possible d'alcool et d'éther acétique, puis on termine la purification comme il a été dit plus haut (Stas).

Geuther a proposé de préparer l'acétal en distillant ensemble 2 parts. d'alcool et 3 p. d'acide sulfurique étendu de 2 vol. d'eau, avec 3 p. de peroxyde de manganèse. On sépare l'acétal par plusieurs distillations, rectifications et traitements au chlorure de calcium. Il est avantageux de détruire en vase clos, à 100°, l'aldéhyde et l'éther acétique au moyen d'une lessive de soude (Wurtz).

Geuther a encore conseillé de chauffer à 100° 2 vo . d'aldéhyde, 1 vol. d'alcool et 1 vol. d'acide acétique.

Propriétés.

L'acétal est un liquide incolore, d'une odeur suave particulière, moins fluide que l'éther; sa saveur est franche et laisse dans la bouche un arrière-goût de noisettes. Sa densité à 22°,4, sous la pression de 0,768, est égale à 0,821; sa densité de vapeur, à 4,11 (Théorie: 4,08). Il bout à 104-105°.

A la température de 25°, l'eau en dissout environ la 18[e] partie de son volume; chose remarquable, elle en dissout d'autant moins que la température est plus élevée; le chlorure de calcium, l'acétate de soude sec, et, en général, tous les sels très solubles, tendent à précipiter l'acétal de cette dissolution. L'éther et l'alcool le dissolvent en toute proportion, le chlorure de calcium ne le séparant de ces solutés qu'autant qu'on y ajoute de l'eau. Sous ce dernier rapport, il se comporte comme l'aldéhyde.

Dans l'air sec ou humide, l'acétal paraît susceptible de se conserver sans altération. Sous l'influence du noir de platine et de l'air, il se transforme très rapidement, d'abord en aldéhyde, puis en acide acétique; l'action est surtout très rapide lorsque le noir est humecté d'eau. Les agents oxydants, comme l'acide nitrique dilué, conduisent aux mêmes résultats. Cependant avec l'acide chronique, on n'obtient que de l'acide acétique.

En dehors du contact de l'air, les alcalis solides ou leurs solutés saturés restent sans action, même sous l'influence de la chaleur. Avec le chlore, il y a formation de produits de substitution, qui seront examinés plus loin.

Avec le perchlorure de phosphore, la réaction est énergique, et il y a production d'éther chlorhydrique. Beilstein croit avoir observé dans ce cas un chlorure ayant pour formule $C^8H^5ClO^2$, et, en prenant deux molécules de perchlorure pour une d'acétal, un autre chlorure $C^8H^5Cl^5$.

L'acétal se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. Au bout de quelques jours, le soluté noircit et renferme alors de l'éther chlorhydrique. L'acide sulfurique se comporte de la même manière.

Chauffé au bain d'huile, en tubes scellés, avec de l'acide acétique cristallisable (Wurtz), ou avec de l'anhydride acétique (Beilstein), il engendre de l'éther acétique et de l'aldéhyde :

$$C^{12}H^{14}O^4 + 2C^4H^4O^4 = 2C^4H^4(C^4H^4O^2) + C^4H^4O^2 + H^2O^2.$$

L'ammoniaque, l'aniline, la toluidine sont très solubles dans l'acétal. Lorsque l'on chauffe en tubes scellés ces dissolutions, il y a production de corps basiques (Wallach).

L'uréthane est également facilement dissous, mais il ne s'établit de réaction que lorsque la liqueur est fortement acidulée par l'acide chlorhydrique. Du jour au lendemain, il se dépose une masse cristalline formée d'aiguilles très déliées, soyeuses, fusibles à 125°, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther. C'est l'*éthylidène-méthane*, $C^{16}H^{16}Az^2O^8$; en atomes,

$$C^8H^{16}Az^2O^4 = CH^3\text{-}CH \begin{cases} AzH.CO.C^2H^5O \\ AzH.CO.C^2H^5O, \end{cases}$$

corps que Neneki avait déjà obtenu par l'action de l'aldéhyde sur l'uréthane.

L'acétal ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal.

D'après Grodzki, sa solution étendue, traitée par des solutions normales de soude et d'iode, donne une liqueur parfaitement limpide ; mais si l'on acidifie au préalable le soluté avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, avant d'ajouter les deux réactifs, il se précipite de l'iodoforme. Cette réaction, d'après l'auteur, est très sensible, car elle permet de déceler des traces d'acétal.

DÉRIVÉS BROMÉS ET CHLORÉS.

1°

MONOCHLORACÉTAL

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{13}ClO^4 = C^4H^3ClO^2[C^4H^4(C^4H^6O^2)]$
Atom. . . . $C^6H^{13}ClO^2 = CH^2Cl.CH(O.C^2H^5)^2$.

Il a été obtenu par Lieben en faisant passer à basse température un courant de

chlore dans l'alcool à 80°, ou en faisant réagir l'alcoolate de soude sur l'éther bichloré :

$$C^8H^8Cl^2O^2 + C^4H^5NaO^2 = NaCl + C^{12}H^{13}ClO^4.$$

On l'obtient encore en faisant passer du chlore dans l'acétal ; on lave le produit de la réaction à la potasse et à l'eau, puis on distille (Bischoff).

D'après Paterno et Mazzara, le meilleur mode de préparation consiste à faire bouillir, au réfrigérant ascendant, la portion de l'éther bichloré bouillant à 130-150° avec le double de son volume d'alcool absolu. On précipite ensuite le liquide par l'eau et l'on purifie le produit par distillation fractionnée.

Le chloracétal pur possède une odeur agréable ; sa saveur est brûlante, puis douceâtre. Il bout à 158°,8. Sa densité à zéro est égale à 1,0418 et 0,9513 à 100° ; sa densité de vapeur expérimentale, 5,28 (Théorie 5,27), répond à une condensation en quatre volumes. Il est complètement neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, inattaquable par une solution de potasse. Il ne précipite le nitrate d'argent ni à froid, ni à chaud.

Il s'unit à l'uréthane dès la température ordinaire, en présence de l'acide chlorhydrique ; le mélange se prend en une bouillie cristalline, d'où l'on isole facilement un corps cristallisable, qui présente tous les caractères de la *monochloréthylidène-diamine* de Stenhouse.

Enfin, chauffé à 140-150° avec de l'alcoolate de soude, l'acétal donne, comme produit principal, de l'*éthylglycolacétal*, $C^4H^2(H^2O^2)(C^{12}H^{14}O^4)$; en atomes,

$$C^2H^3(O\text{-}C^2H^5)^3.$$

2°

DICHLORACÉTAL.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{12}Cl^2O^4 = C^4H^2Cl^2O^2[C^4H^4(C^4H^6O^2)]$
{ Atom. . . . $C^6H^{12}Cl^2O^2 = CHCl^2.CH(O.C^2H^5)^2$.

Il a été obtenu par Lieben en faisant passer un courant de chlore dans de l'alcool à 80°. Au produit de la réaction, on ajoute de l'eau qui précipite une huile lourde ; on dessèche celle-ci sur du chlorure de calcium, puis on la soumet à la distillation fractionnée. Les parties les moins volatiles, notamment celles qui se condensent entre 170 et 185°, renferment surtout du dichloracétal, tandis que celles qui passent de 120 à 150° sont surtout formées de monochloracétal. On soumet les premières à de nouvelles distillations, jusqu'à ce que l'on ait obtenu un produit bouillant à 180°.

Le rendement est d'environ 20 pour 100 de l'alcool employé (Paterno).

Le dichloracétal prend encore naissance dans l'attaque de l'éther trichloré par l'alcoolate de sodium (Jacobsen) :

$$C^{10}H^7Cl^3O^2 + C^4H^5NaO^2 = NaCl + C^{14}H^{12}Cl^2O^4.$$

D'après Krey, on obtient le meilleur rendement en oxydant préalablement l'al-

cool. On distille 2 p. d'alcool avec 2 p. d'eau, 3 p. d'acide sulfurique et 3 p. de peroxyde de manganèse, de manière à recueillir les 2/3 du produit ; celui-ci est attaqué par le chlore, d'abord à basse température, puis finalement à la lumière solaire, jusqu'à formation d'un trouble permanent. En ajoutant alors 3 ou 4 volumes d'eau, il se sépare une huile chloralcoolique, principalement formée de dichloracétal. On la lave à l'eau, on la sèche et on la soumet à la distillation.

Le dichloracétal est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, aromatique. Il est neutre aux réactifs, insoluble dans l'eau ; il donne avec l'alcool un soluté qui précipite par l'eau.

Il bout à 180°. Sa densité à 14° est égale à 1,1383 ; sa densité de vapeur expérimentale a été trouvée de 6,45 (théorie : 5,46).

Il brûle avec une flamme éclairante, bordée de vert. La potasse aqueuse est sans action sur lui ; à chaud, il donne avec le nitrate argentique un abondant précipité de chlorure d'argent.

Distillé au bain-marie, vers 130°, avec quatre à six fois son volume d'acide sulfurique ordinaire, il fournit un liquide dont la partie bouillant à 88-90° est constituée par de l'*aldéhyde bichloré pur* (Paterno) :

$$C^{12}H^{12}Cl^2O^4 + 2S^2H^2O^8 = 2(S^2H.C^4H^5.O^8) + C^4H^2Cl^2O^2.$$

Même réaction avec l'acide chlorhydrique à 25 pour 100 (Krey).

L'acide sulfurique fumant, d'après Grabowski, fournit de beaux cristaux rouges, fusibles à 129°, ayant pour formule

$$C^{12}H^5Cl^3O^6.$$

En présence de l'acide sulfurique et de la benzine, on obtient un produit de condensation [1].

Suivant Pinner, le dichloracétal est entièrement détruit par l'acide sulfurique concentré ; avec l'acide azotique fumant, on obtient seulement de l'acide acétique et non de l'acide dichloracétique.

Le zinc-éthyle reste sans action, même après un contact de plusieurs jours. Lorsque l'on chauffe le mélange à 140°, dans un appareil à reflux, il se dégage des carbures éthyléniques, notamment de l'éthylène et du propylène, tandis qu'il reste comme résidu de l'éther ordinaire, du chlorure d'éthyle, de l'oxyde et du chlorure de zinc :

$$2C^4H^2Cl^2O^2[C^4H^4(C^4H^6O^2)] + 3Zn^2\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\end{cases} = 2C^4H^4(C^4H^6O^2) + 4C^4H^6 + 4ZnO + 2ZnCl.$$

On sait d'autre part que l'éthylène est un produit secondaire de presque toutes les réactions du zinc-éthyle.

Le perchlorure de phosphore réagit à chaud sur le dichloracétal, en donnant à la fois de l'éther chlorhydrique et de l'éther trichloré :

$$C^{12}H^{12}Cl^2O^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^4H^5Cl + C^8H^7Cl^3O^2.$$

1. Bayer. Deutsch. Chem. Gesell., t. VI, p. 220.

Enfin, avec l'alcoolate de soude, il y a formation de *glyoxalacétal* ou acétal du glyoxal (Pinner) :

$$C^{12}H^{12}Cl^2O^4 + 2C^4H^5NaO^2 = 2NaCl + C^{20}H^{22}O^8.$$

En atomes :

$$C^{10}H^{22}O^4 = CH(O.C^2H^5)^2CH(O.C^2H^5)^2.$$

3°

TRICHLORACÉTAL.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{11}Cl^3O^4 = C^4HCl^3O^2[C^4H^4(C^4H^6O^2)]$
Atom . . . . $C^6H^{11}Cl^3O^2 = CCl^3\ CH(O.C^2H^5)^2$.

Ce corps a été obtenu pour la première fois à l'état impur par Dumas en attaquant l'alcool à 80° par le chlore (huile chloralcoolique). Ce produit a été analysé ensuite par Lieben.

Le trichloracétal a été préparé par Wurtz et Vogt en chauffant pendant quelques jours au bain-marie l'éther tétrachloré de Malaguti avec l'alcool :

$$C^8H^6Cl^4O^2 + C^4H^6O^2 = HCl + C^{12}H^{11}Cl^3O^4.$$

Il a été retrouvé par Byasson parmi les produits secondaires de la fabrication du chloral, 500 litres d'alcool en ayant fourni sensiblement un litre.

C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur spéciale, tachant le papier à la manière des corps gras, très peu soluble dans l'eau, mais miscible en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la glycérine, le chloroforme, l'éther acétique, la benzine, les carbures d'hydrogène. Il bout à 197° (Byasson), à 199-201° (Wurtz et Vogt), à 204°,8 sous la pression de 758 millimètres (Paterno et Pisati). Sa densité à zéro est de 1,2813, de 1,2655 à 15°2, de 1,1617 à 99°,9 (Paterno et Pisati).

Il brûle avec une flamme fuligineuse, bordée de vert. Au-dessus de 200°, la chaleur seule le transforme partiellement en chloral; l'acide sulfurique concentré se comporte de la même manière. Les alcalis n'agissent que difficilement sur lui.

Paterno et Grey paraissent avoir observé une modification solide, qui se forme en très petite quantité dans l'attaque de l'alcool à 80° par le chlore et qui se trouve dans les portions qui passent au-dessous de 185°.

Pour l'isoler, on distille ces dernières dans un courant de vapeur d'eau, en recueillant à part le dernier quart, que l'on redistille toujours de la même manière. Lorsque l'on a répété plusieurs fois cette opération, la vapeur d'eau entraîne un corps qui cristallise dès qu'il tombe dans le récipient. On le comprime dans du papier buvard, on le distille une dernière fois et on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther.

En opérant sur 10 kilogrammes d'alcool à 80°, on obtient à peine 10 grammes de produit pur.

L'acétal trichloré solide est en aiguilles légères et brillantes, qui rappellent celles de la caféine. Il fond à 70° et bout à 230°, en se décomposant légèrement.

Chauffé à 150° avec de l'acide sulfurique ordinaire, il donne du chloral, à la manière de son isomère liquide.

4°

PENTACHLORACÉTAL

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{9}Cl^{5}O^{4} = C^{4}HCl^{3}O^{2}[C^{4}H^{2}Cl^{2}(C^{4}H^{6}O^{2})]$
{ Atom. . . . $C^{6}H^{9}Cl^{5}O^{2} = CCl^{3}CH(C^{4}H^{8}Cl^{2}O^{2})$.

Ce corps a été rencontré par Friedel dans un résidu de la fabrication du chloral. Il bout à 189°.

La potasse aqueuse ne l'attaque pas, mais la potasse alcoolique lui enlève une molécule d'acide chlorhydrique, d'où résulte un corps non saturé,

$$C^{12}H^{8}Cl^{4}O^{4},$$

qui bout à 155° et qui est susceptible de fixer deux équivalents de brome.

Le pentachloracétal engendre du chloral sous l'influence de l'acide sulfurique.

5°

MONOBROMACÉTAL

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{13}BrO^{4} = C^{4}H^{3}BrO^{2}[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{6}O^{2})]$
{ Atom. . . . $C^{6}H^{13}BrO^{2} = CH^{2}Br.CH(O.C^{2}H^{5})^{2}$.

Il a été découvert par Pinner dans l'attaque de l'acétal par le brome.

Lorsque l'on ajoute, en proportions équimoléculaires, du brome dans de l'acétal bien refroidi, on obtient une huile dense, à odeur irritante, peu colorée, après un lavage à la soude. Par des distillations fractionnées, elle se scinde en deux produits : l'un bouillant au-dessous de 100°, possédant l'odeur irritante et résultant de l'action de l'acide bromhydrique sur l'acétal; l'autre, passant à 160-180° et donnant par rectification le monobromacétal.

Le monobromacétal est un liquide incolore, plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide. Il bout à 170°, mais en se décomposant partiellement et en contractant une odeur irritante qu'il n'a pas à l'état de pureté.

ACÉTALS OXYGÉNÉS.

OXACÉTAL.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{14}O^{6}$
{ Atom . . . . $C^{6}H^{14}O^{3} = CH^{2}.OH.CH \langle {O-C^{2}H^{5} \atop O-C^{2}H^{5}}$.

Syn. : *Acétal glycolique — Glycolacétal.*

Pinner l'a préparé en chauffant à 160-180°, pendant 12 heures, le bromacétal avec de la potasse alcoolique. On ajoute de l'eau, on agite avec de l'éther et on éva-

pore ce dernier. Le résidu est soumis de nouveau à l'action de la potasse caustique, puis traité successivement par l'eau et l'éther.

Le glycolacétal est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, bouillant à 167°; sa densité de vapeur, rapportée à l'hydrogène, est de 66.61 (théorie : 67).

L'acide sulfurique concentré et l'acide chlorhydrique l'attaquent et le détruisent rapidement, même à la température ordinaire.

OXÉTHYLACÉTAL.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{18}O^{6} = C^{4}H^{4}(C^{12}H^{14}O^{6})$
Atom. . . . $C^{8}H^{18}O^{3} = CH^{2}O.C^{2}H^{5}.CH < \begin{matrix} O.C^{2}H^{5}. \\ O.C^{2}H^{5}. \end{matrix}$

Syn. : *Éthylglycolacétal. — Éther dioxéthylé.*

Il se forme à la température de 160° dans la réaction de l'éthylate de sodium sur le bromacétal :

$$C^{12}H^{13}BrO^{4} + C^{4}H^{5}NaO^{2} = NaBr + C^{4}H^{4}(C^{12}H^{14}O^{6}).$$

Liquide incolore, plus léger que l'eau, insoluble dans ce véhicule, bouillant à 164-168°, ayant pour densité 0,8924 à 21° et pour densité de vapeur 5,83. Les acides concentrés le décomposent complètement.

Il est difficile de l'obtenir tout à fait exempt de chlore.

Il est identique avec l'*éther dioxéthylé* que Lieben a préparé en faisant réagir l'éthylate de sodium sur le monochloracétal. Il est à noter que ce dernier corps n'est pas attaqué par le sodium à la température ordinaire et que ce métal, à son point de fusion, le transforme en oxydes d'éthyle et de vinyle (Wislicenus) :

$$C^{12}H^{13}ClO^{4} + Na^{2} = NaCl + C^{4}H^{5}NaO^{2} + C^{8}H^{8}O^{2}.$$

VI

ÉTHYLACÉTAL DIISOAMYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^{24}H^{26}O^{4} = C^{4}H^{4}O^{2}[C^{10}H^{10}(C^{10}H^{12}O^{2})]$
Atom . . . . $C^{12}H^{26}O^{2} = CH^{3}.CH(O.C^{5}H^{11})^{2}.$

Pour l'obtenir, Alsberg conseille de saturer d'acide sulfureux un volume d'aldéhyde éthylique et cinq volumes d'alcool; on chauffe le tout en vase clos à 80°. On isole le composé formé au moyen d'une solution concentrée de chlorure de calcium, on le chauffe avec une solution de soude caustique, on sèche et on distille. On peut remplacer l'acide sulfureux par l'acide acétique, mais le rendement est moins avantageux.

Liquide bouillant à 210°,8 (corrigé), ayant pour densité 0,8347 à 15° [1].

1. Alsberg, Zeitschrift für Chemie, t. I, p. 157.

VII

AMYLACÉTAL DIÉTHYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{20}O^4 = C^{10}H^{10}O^2[C^4H^4(C^4H^6O^2)]$
Atom. . . . . $C^9H^{20}O^2 = C^4H^9.CH(O.C^2H^5)^2$

On le prépare en faisant réagir un volume d'aldéhyde isovalérique, quatre volumes d'alcool et un volume d'acide acétique.

Liquide bouillant à 158°,2, dont le poids spécifique à 12° est égal à 0,835 (Alsberg).

VIII

AMYLACÉTAL DIMÉTHYLIQUE

Formules { Équiv. . . . . . $C^{14}H^{16}O^4 = C^{10}H^{10}O^2[C^2H^2(C^2H^4O^2)]$
Atom. . . . . . $C^7H^{16}O^2 = C^4H^9.CH(O.CH^3)^2$.

Obtenu par Alsberg en chauffant un mélange de deux volumes d'aldéhyde isovalérique avec cinq volumes d'alcool méthylique et un volume d'acide acétique.

Il bout à 120° ; sa densité à 10° est égale à 0,852.

IX

AMYLACÉTAL DIISOAMYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{32}O^4 = C^{10}H^{10}O^2[C^{10}H^{10}(C^{10}H^{12}O)^2]$
Atom. . . . $C^{15}H^{32}O^2 = C^4H^9.CH(O.C^5H^{11})^2$.

Obtenu par Alsberg au moyen d'un mélange d'un volume d'aldéhyde isovalérique, trois volumes d'alcool isoamylique et un volume d'acide acétique.

Il bout à 240-255 ; sa densité à 7° est égale à 0,849.

X

AMYLACÉTAL ÉTHYLAMYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{26}O^4 = C^{10}H^{10}O^2[C^4H^4(C^{10}H^{12}O^2)]$
Atom . . . . . $C^{12}H^{26}O^2 = C^4H^9.CH < \begin{matrix} O.C^2H^5 \\ O.C^{10}H^{11}. \end{matrix}$

Préparé par Greiner en attaquant par la soude une solution éthérique d'éther éthylisovalérianique.

Liquide bouillant à 200-210°, ayant pour densité 0,875 à la température de 13°.

CHAPITRE IV

ALDÉHYDES MONOATOMIQUES.

$C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

DEUXIÈME FAMILLE

Deux corps importants appartiennent à cette famille, les aldéhydes allylique et crotonique. On peut y ajouter la méthyléthylacroléine, produit de condensation de l'aldéhyde propionique.

I

ALDÉHYDE ALLYLIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^4O^2$
{ Atom . . . . $C^3H^4O = CH^2.CH.CHO$.

Syn. : *Acroléine — Acrol — Aldéhyde acrylique.*

Historique.

L'acroléine a été obtenue pour la première fois à l'état impur par Brandes, en soumettant à l'action de la chaleur la glycérine et les corps gras [1]. Elle n'a été isolée et analysée que cinq années plus tard, en 1843, par Redtenbacher, qui a fait connaître ses principales propriétés [2].

Depuis cette époque, elle a été étudiée par plusieurs chimistes, notamment par Hübner et Geuther, Geuther et Cartmel, Meyer, Claus, Mulder, Linnemann.

Formation. Propriétés.

L'aldéhyde allylique prend naissance :

1° Par la déshydratation de la glycérine sous l'influence de l'anhydride phosphorique ou d'autres déshydratants semblables :

$$C^6H^8O^6 - 2H^2O^2 = C^6H^4O^2.$$

1. Nouv. Archives de Brandes, t. XV, 129.
2. Ann. der Chemie und Pharmacie, t. XLVII, 114

2° Dans la combustion incomplète de l'éthylène au moyen de l'oxygène, une partie du carbure étant brûlé à l'état d'oxyde de carbone, corps qui s'unit ensuite à l'autre portion (Meyer) :

$$C^4H^4 + C^2O^2 = C^6H^4O^2.$$

Toutefois, cette synthèse n'a pas lieu lorsque l'on fait passer des étincelles électriques à travers un mélange d'éthylène et d'oxyde de carbone [1].

3° En attaquant l'alcool allylique par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, les produits de la réaction étant de l'acroléine et de l'acide acrylique (Cahours et Hofmann) :

$$2C^6H^6O^2 + 3O^2 = C^6H^4O^2 + C^6H^4O^4 + 2H^2O^2.$$

Le noir de platine produit la même transformation [2].

Cette dernière réaction montre bien que l'acroléine doit être considérée comme l'aldéhyde de l'alcool allylique. On arrive à la même conclusion par l'examen des produits d'addition avec l'acide chlorhydrique et le brome, produits qui représentent les aldéhydes β-*chloropropionique* et β-*dibromopropionique*. D'ailleurs, l'hydrogène naissant transforme l'acroléine en alcool allylique.

L'acroléine se prépare ordinairement au moyen de la glycérine. A cet effet, on distille la glycérine, dans une cornue très spacieuse, avec du bisulfate de potassium ou de l'anhydride phosphorique. Ce dernier corps fournit un produit plus pur ; mais, avec le bisulfate, on a moins de mousse et l'opération est plus facile à conduire. Dans ce cas, Claus conseille de faire servir l'appareil plusieurs fois sans le nettoyer, ce qui offre l'avantage de ne pas incommoder l'opérateur et d'augmenter le rendement [3].

Quoi qu'il en soit, le produit distillé doit être recueilli dans un réfrigérant bien refroidi. On le fait digérer sur de l'oxyde de plomb pour le débarrasser des acides acryliques et sulfureux qu'il renferme ; on le distille ensuite au bain-marie, on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on le rectifie de nouveau.

Toutes ces manipulations doivent être faites dans un courant d'acide carbonique pour éviter toute oxydation ; en outre, il est bon d'opérer sous une bonne hotte, afin de ne pas être exposé à l'action des vapeurs non condensées.

Hübner et Geuther admettent que la réaction avec le bisulfate s'exécute en deux phases : dans la première, il se formerait du sulfoglycérate de potassium et de l'eau ; dans la seconde, le sel sulfoconjugué se décomposerait avec production d'acroléine [4].

Propriétés.

L'acroléine est un liquide limpide, incolore, très réfringent, plus léger que l'eau. Ses vapeurs sont tellement irritantes qu'il suffit d'en répandre quelques gouttes dans un laboratoire pour rendre l'atmosphère irrespirable.

1. Journal für praktische Chemie, t. X, 270.
2. Ann. Ch. et Phys., t. L, 438 ; 5e s.
3. Soc. Ch., t. X, 45.
4. Répertoire de chimie pure, p. 226, 1860.

Elle bout à 52°,4 (Hübner et Geuther); sa densité de vapeur est égale à 1,897. Elle est soluble dans 40 p. d'eau environ; elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool.

Parfaitement neutre au moment de sa préparation, elle s'acidifie rapidement au contact de l'air; elle brûle avec une flamme blanche très lumineuse.

Il est difficile de la conserver, car elle se transforme aisément en une substance floconneuse blanche, le *disacryle* de Redtenbacher, ou même en une substance de nature résineuse, la *résine disacrylique*. On n'évite pas même ces métamorphoses en l'enfermant dans des tubes scellés. L'altération se produit sous l'eau, le liquide se chargeant d'acides acrylique, formique, acétique.

D'après Claus, l'hydrogène naissant transforme l'acroléine en alcool allylique, sans trace d'alcool isopropylique, contrairement à l'assertion de Linnemann. Il se produit en même temps une combinaison particulière, l'*acropinacone* (Linnemann).

Le chlore et le brome se fixent aisément sur l'acroléine pour engendrer des liquides plus denses que l'eau, liquides qui ne sont autre chose que les aldéhydes β-*dichloro* et β-*dibromopropioniques* (Voir Aldhyéde propionique).

En agissant sur l'acroléine, le perchlorure de phosphore fournit du *chlorure d'allylidène*,

$$C^6H^4Cl^2,$$

liquide bouillant à 84°,5; et, en outre, un chlorure isomérique bouillant à 102°, identique avec le propylène dichloré qui constitue la majeure partie du glycide dichlorhydrique de Reboul (Geuther et Hübner).

D'après Aronstein, sous l'influence de la potasse alcoolique, le chlorure d'allylidène fournit, à la distillation fractionnée, deux produits différents :

1° Un carbure chloré qui passe à 50-60° et qui a pour formule C^6H^3Cl;

2° Un liquide plus abondant, qui distille à 115-120° et qui a pour formule $C^{10}H^9ClO^2$. L'auteur le considère comme un acétal mixte, alors qu'il n'est autre chose, d'après Geuther, que la monochlorhydrine du glycide éthylique.

Avec l'éthylate de sodium, on obtient exactement les mêmes produits.

Enfin, dans la préparation du chlorure d'acroléine, il se forme une petite quantité de trichlorhydrine bouillant à 152°.

Les oxydants énergiques convertissent l'acroléine en acides formique et acétique. Lorsque l'action est ménagée, il y a fixation d'oxygène et formation d'acide acrylique :

$$C^6H^4O^2 + O^2 = C^6H^4O^4.$$

C'est ce qui a lieu, par exemple, avec l'oxyde d'argent récemment préparé et mise en suspension dans de l'acroléine additionnée de 5 à 6 fois son volume d'eau, en ayant soin de placer le mélange dans l'obscurité : il y a formation d'acrylate argentique. Avec le nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc qui se réduit à la longue et se transforme finalement en acrylate d'argent.

Les alcalis caustiques résinifient l'aldéhyde en donnant naissance à des corps encore mal connus; l'action est très vive et il se manifeste une odeur de cannelle, analogue à celle que l'on observe avec l'œnanthol, par exemple. Le produit principal est en partie soluble dans un mélange d'alcool et d'éther; il est fortement électrique et se dessèche difficilement au bain-marie.

Suivant Claus, une solution aqueuse ou alcoolique de potasse, saturée d'acroléine, laisse déposer des flocons bruns d'*acide hexacrolique*, sorte de polymère qui répond à la formule $C^{36}H^{24}O^{12}$:

$$6C^6H^4O^2 = C^{36}H^{24}O^{12}.$$

Ce corps, fort stable du reste, dont les sels sont amorphes, s'obtient encore en traitant l'acroléine par l'éthylate de sodium (Claus, Alsberg).

En raison de la nature incomplète de sa molécule, l'acroléine est susceptible de s'unir à divers composés, par exemple aux acides chlorhydrique, iodhydrique, cyanhydrique ; au zinc-éthyle, à l'ammoniaque, etc.

Un courant gazeux d'acide chlorhydrique dans de l'acroléine chauffée au bain-marie, engendre de petits cristaux volatils, fusibles à 32°, à 34°,5-35°,5 (Krestownikoff), insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils constituent le chlorhydrate d'acroléine, $C^6H^4O^2,HCl$; en atomes,

$$C^3H^5ClO = CH^2Cl.CH^2.CHO,$$

corps qui n'est autre chose que l'*aldéhyde β-chloropropionique*, puisqu'il se transforme par oxydation dans l'acide correspondant (Krestownikoff).

Cet aldéhyde chloré reproduit ses générateurs sous l'influence de la chaleur, tandis qu'il résiste à l'eau bouillante et à l'action des solutions alcalines étendues ; mais il est décomposé par les acides minéraux énergiques, comme les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique. Chauffé à 100° avec de l'ammoniaque, en tubes scellés, il donne du chlorure d'ammonium et de l'acroléine-ammoniaque. Avec les alcalis caustiques et à chaud, il y a formation de métacroléine.

Bouilli pendant 4 ou 5 heures avec de l'alcoolate de soude, il se précipite du chlorure de sodium ; en évaporant ensuite l'alcool, puis, précipitant le résidu par l'eau, on obtient un liquide huileux qui fournit à la distillation fractionnée, d'abord de la métacroléine, puis de l'alcoolate d'acroléine,

$$C^{10}H^{10}O^4 = C^6H^4O^2(C^4H^6O^2).$$

Il reste dans la cornue de l'alcoolate de métacroléine,

$$C^{22}H^{18}O^8,$$

huile épaisse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, donnant à la distillation de la métacroléine et de l'alcoolate d'acroléine.

Elle se forme d'après l'équation suivante :

$$3C^6H^5ClO^2 + 2C^4H^5NaO^2 = 3NaCl + 3C^6H^6O^2 + C^{18}H^{12}O^6(C^4H^6O^2).$$

L'alcoolate d'acroléine bout vers 150°, mais en se décomposant partiellement ; sa densité à 4° est égale à 0,936. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsque l'acide chlorhydrique sec est dirigé dans de l'acroléine, additionnée de deux fois son volume d'alcool absolu, il se forme un liquide dense, épais, qui se sépare bientôt en deux couches : tandis que la supérieure est surtout constituée par de l'alcool, l'inférieure présente la composition de la diéthylchlorhydrine de Reboul et Lourenço, car elle bout à 184° et donne avec l'éthylate de sodium l'éther

triéthylglycérique bouillant à 186°. On peut obtenir semblablement les éthers triméthylique, triéthylique, triamylique, etc., par l'action des alcools correspondants sur l'acroléine, en présence de l'acide acétique (Alsberg).

L'acroléine est attaquée avec une extrême énergie par l'acide iodhydrique, la combinaison s'accompagnant d'un sifflement analogue à celui qui se fait entendre lorsque l'on plonge un fer rougi dans l'eau. La matière produite est une sorte de résine iodée, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, abandonnant de l'iode au sulfure de carbone et sous l'influence de la chaleur (Geuther et Cartmell).

D'après Gautier et Crommydis, l'acide cyanhydrique ne s'unit à l'acroléine qu'avec une grande lenteur, car il faut une dizaine de jours pour terminer l'opération. Il en résulte une combinaison dont le chloroplatinate, bien que cristallisé, est d'une grande instabilité.

On sait que Liebig et Wœhler ont obtenu, par l'action de l'acide cyanique sur l'aldéhyde éthylique, un acide particulier, l'acide trigénique, $C^8H^7Az^3O^4$, résultant de l'union d'une molécule d'aldéhyde avec trois molécules d'acide cyanique. Melms a préparé un composé analogue en remplaçant l'acétaldéhyde par l'acroléine : il se forme un *acide allyltrigénique*, cristallisable en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, dont le sel ammoniacal donne avec le nitrate argentique un précipité blanc amorphe.

En faisant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers de l'acroléine, Mulder a vu se séparer une huile jaunâtre, qui se solidifie dans le vide, après avoir été lavée à l'eau et séchée dans le vide. Ce corps est insoluble dans les dissolvants et sa nature n'est pas connue.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, saturé d'acide sulfhydrique et refroidi, on obtient l'*acrothialdine*. C'est une substance blanche, confusément cristallisée, d'une apparence camphrée, presque sans saveur, d'une odeur faiblement alliacée. Elle est insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone ; ce dernier véhicule l'abandonne par évaporation en une masse vitreuse, incolore, ayant pour formule

$$C^{18}H^{15}AzS^4 + 5H^2O^2.$$

Elle perd aisément deux molécules d'eau, d'où résulte un hydrate plus stable

$$C^{18}H^{15}AzS^4 + 3H^2O^2.$$

Elle prend naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^6H^4O^2 + AzH^3 + 4SH = C^{18}H^{15}AzS^4 + 3H^2O^2.$$

L'acide chlorhydrique dilué dissout environ 1 0/0 d'acrothialdine récemment préparée. Ce soluté donne avec les chlorures platinique et mercurique des précipités qui s'altèrent facilement. Avec l'acide chlorhydrique concentré, il y a destruction de la molécule ; une ébullition prolongée avec l'eau conduit au même résultat.

D'après Aronstein, l'acroléine se combine intégralement avec deux molécules de chlorure d'acétyle, pour former un corps qui a pour formule

$$(C^6H^4O^2 + 2C^4H^3ClO^2).$$

C'est un liquide plus dense que l'eau, qui ne l'attaque qu'à chaud. Il bout à 140-145°, mais en reproduisant partiellement ses générateurs. Il ne paraît pas exister de combinaison analogue avec le chlorure de benzoyle.

En raison de sa nature aldéhydique, l'acroléine se combine avec les bisulfites alcalins. Lorsqu'on l'ajoute, par petites portions dans une solution concentrée de bisulfite de sodium, il y a un vif dégagement de chaleur qu'il est bon d'éviter, autant que possible, en refroidissant; une addition d'alcool précipite un corps visqueux, qui finit par cristalliser et qui n'est autre chose que le *sulfacroléine-sulfite de sodium*,

$$C^6H^4O^2(S^2NaHO^6)^2.$$

Les acides en dégagent de l'anhydride sulfureux, sans régénérer l'acroléine par suite de la formation d'un acide aldéhydique, ayant pour formule,

$$C^6H^4O^2,S^2H^2O^6,$$

qui a reçu le nom d'*acroléine-sulfureux*, mais dont les sels n'ont pas été préparés à l'état de pureté. Les alcalis agissent de la même manière, en fournissant un sulfite et le sel de l'acide précédent.

Le sulfacroléine-sulfite de sodium ne possède donc pas les propriétés correspondantes des acides de la série grasse. Toutefois, il réduit une solution ammoniacale de nitrate d'argent, avec production d'un miroir métallique brillant : dans ce cas, l'acide aldéhydique est transformé en *acide sulfopropionique*,

$$C^6H^6O^4S^2O^6,$$

corps identique à celui que Bucton et Hofmann ont obtenu en traitant le propionitryle par l'acide sulfurique fumant.

Par contre, l'hydrogène naissant, dégagé de l'amalgame de sodium, donne l'*acide oxypropane sulfonique*,

$$S^2H\,(C^6H^6O^2)\,O^6,$$

identique avec celui qui dérive de l'alcool allylique (Muller).

Acroléine-ammoniaque.

La combinaison de l'acroléine avec l'ammoniaque a été étudiée par Hübner et Geuther, puis par Claus.

On l'obtient facilement en dirigeant les vapeurs produites par l'action du bisulfite de potassium sur la glycérine dans des flacons de Woolf contenant de l'ammoniaque.

Le tube à dégagement doit seulement arriver près de la surface du liquide ammoniacal, le récipient étant d'ailleurs muni d'un tube recourbé contenant un peu d'ammoniaque, afin de ne pas perdre de produit.

Ce procédé, qui est très avantageux, présente cependant un inconvénient, car il se dégage de l'acide sulfureux qui engendre à son tour du sulfite d'ammonium. Il faut donc conduire la distillation avec lenteur, pour éviter autant que possible la formation de l'anhydride sulfureux.

Quoi qu'il en soit, le soluté ammoniacal, qui a pris une teinte jaunâtre, est évaporé pour chasser l'excès d'ammoniaque, puis précipité par l'alcool et par l'éther. On obtient ainsi une masse qui ressemble à de l'albumine coagulée et qui se transforme peu à peu en une huile épaisse, ou en une sorte de matière résineuse qui adhère aux parois du flacon.

L'acroléine-ammoniaque est très soluble dans l'eau. Desséchée, elle se présente sous la forme d'une masse rougeâtre, translucide, facile à réduire en poudre, sans odeur ni saveur. Elle est insoluble à froid dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans les acides et les alcalis étendus.

Elle forme avec les acides des sels qui sont incristallisables. Le sel platinique, qui s'obtient en précipitant par le chlorure platinique la solution chlorhydrique, a fourni à l'analyse des chiffres qui conduisent à la formule suivante :

$$C^{12}H^9AzO^2\text{-}HCl.$$

L'acroléine-ammoniaque commence à se décomposer vers 100°, mais à cette température, elle ne forme pas de produits basiques en quantité notable.

Soumise à la distillation sèche, elle dégage de l'ammoniaque; il passe dans le récipient de l'eau et une matière huileuse qui renferme de la *picoline*. D'après Claus, la réaction s'effectue en deux phases : il se forme d'abord une base oxygénée, qui se transforme ensuite en picoline, par perte d'une molécule d'eau. On sépare les deux bases en les transformant en chloroplatinates, celui de la base oxygénée étant très peu soluble dans l'eau, tandis que le chloroplatinate de picoline reste en solution.

Ces corps prennent naissance d'après les équations suivantes :

$$2C^6H^4O^2 + AzH^3 = H^2O^2 + C^{12}H^9AzO^2.$$
$$C^{12}H^9AzO^2 - H^2O^2 = C^{12}H^7Az.$$

L'acroléine se combine non seulement avec l'ammoniaque, mais encore avec les alcaloïdes, notamment l'aniline et la toluidine (H. Schiff).

Avec l'aniline à froid, il se forme de l'eau et un liquide dense qui, lavé à l'eau et à l'acide chlorhydrique dilué, constitue la *diallylidène-diphénamine*, $C^{36}H^{18}Az^2$; en atomes,

$$C^{18}H^{18}Az^2 = Az^2 \begin{cases} (C^3H^4)^2 \\ (C^6H^5)^2, \end{cases}$$

corps résineux, à peine soluble dans l'eau, qui se forme d'après l'équation suivante :

$$2C^6H^4O^2 + 2C^{12}H^7Az = 2H^2O^2 + C^{36}H^{18}Az^2$$

Semblablement, la toluidine engendre la *diallylidène-ditolamine* $C^{40}H^{22}Az^2$; en atomes,

$$C^{20}H^{22}Az^2 = Az^2 \begin{cases} (C^3H^4)^2 \\ (C^7H^7)^2, \end{cases}$$

base faible qui donne un chloroplatinate bien défini.

MÉTACROLÉINE.

Lorsque l'on décompose le chlorhydrate d'acroléine par la potasse caustique et que l'on soumet le tout à la distillation, il se sépare un produit huileux, susceptible de cristalliser en petites aiguilles déliées, incolores, constituant probablement un polymène de l'acroléine, la *métacroléine*.

La métacroléine a une saveur franche, avec un arrière-goût brûlant. Elle fond vers 50° et bout à 170°, en se transformant partiellement en acroléine. Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa densité à 8° est égale à 1,03 (Geuther).

Comme elle émet des vapeurs avant de fondre, on peut la distiller dans un courant de vapeur d'eau.

Avec l'acide chlorhydrique, elle reproduit son générateur, le chlorhydrate d'acroléine. Avec l'acide iodhydrique, elle fournit un iodhydrate cristallisable, qui ressemble au chlorhydrate, mais qui abandonne de l'iode lorsque l'on cherche à le dessécher sur de l'acide sulfurique (Geuther et Cartmell). Elle ne se combine pas à l'ammoniaque.

Soumise à l'action du perchlorure de phosphore, elle donne les mêmes produits que l'acroléine.

Elle se dissout dans l'anhydride acétique. Cette dissolution, chauffée pendant 6 heures à 150° dans un tube fermé, renferme du diacétate d'acroléine bouillant à 180°.

D'après ce qui précède, la métacroléine doit être considérée comme un polymère de l'acroléine, correspondant sans doute au paraldéhyde.

Disacryle et résine d'acroléine.

Le *disacryle* se produit sous l'influence du carbonate de potassium sur l'acroléine, dans une atmosphère d'acide carbonique : au bout de 12 à 15 jours d'action, le produit se solidifie.

C'est un corps blanc, pulvérulent, amorphe sans odeur ni saveur, devenant fortement électrique par le frottement. Il est insoluble dans la plupart des dissolvants: eau, alcool, éther, sulfure de carbone, acides et alcalis, essences et huiles végétales. Il se dissout lentement dans la potasse en fusion et le soluté précipité par les acides.

Comme il se forme en dehors du contact de l'air, il est probable qu'il constitue un polymère de l'acroléine (Bruylants).

La *résine d'acroléine* de Redtenbacher (Disacryl-Harz), qui se forme parfois spontanément lorsque l'on conserve l'acroléine dans des flacons bouchés, est une poudre blanche, fusible vers 100°, et qui se prend en une masse diaphane et cassante par le refroidissement.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; son soluté alcoolique rougit le tournesol, précipite par l'eau, par les sels de plomb, de cuivre

et autres sels métalliques. Elle se dissout également dans les solutions alcalines, mais les acides la précipitent de nouveau sans altération.

Fondue avec de la potasse caustique, elle engendre de la résorcine (Barth et Hlasiwetz, Tollens).

Quant aux corps résineux que l'acroléine donne sous l'influence des alcalis, leur composition est encore inconnue.

II

ALDÉHYDE CROTONIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^8H^6O^2$
{ Atom. . . . $C^4H^6O = CH^3.CH = CH.CHO.$

Syn.: *Crotonaldéhyde.* — *Acraldéhyde.*

Historique.

Wurtz avait fait la remarque que, dans l'attaque du glycol par le chlorure de zinc, il se produisait une matière âcre, particulière, isomérique avec l'aldéhyde éthylique. Cette matière, qui a été ensuite étudiée par Bauer sous le nom d'*acraldéhyde*, n'est autre chose que l'aldéhyde crotonique; elle est d'ailleurs identique avec l'*aldéhyde-éther* que Lieben a obtenu en chauffant l'aldéhyde au bain-marie, avec certaines solutions salines, comme le formiate de potassium, l'acétate de sodium, le sel de Seignette.

Cette identité a été démontrée par Kékulé, qui a reconnu le premier la véritable nature du corps en question et qui en a fait connaître les principales propriétés.

Formation. — Préparation.

L'aldéhyde crotonique prend naissance dans plusieurs réactions :

1° En décomposant l'aldol par la chaleur, à 135-150°, ou en le chauffant avec de l'acide acétique à 100° ou même avec de l'eau (Wurtz);

2° Dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde (Kékulé);

3° Lorsque l'on chauffe, en tubes scellés, un mélange d'aldéhyde et de chlorure d'éthylidène (Amato et Paterno);

4° Dans l'attaque de l'éthylène monobromé par l'acide sulfurique (Zeizel):

$$2(C^4H^3Br) + H^2O^2 = 2HBr + C^8H^6O^2.$$

Le moyen le plus commode de préparation consiste à attaquer l'aldéhyde éthylique par le chlorure de zinc. En présence d'un excès de ce sel, l'aldéhyde se résinifie, mais en chauffant ce dernier avec une petite quantité seulement de chlorure, la réaction est très régulière et s'effectue conformément à l'équation suivante :

$$2C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^8H^6O^2.$$

Le produit brut est purifié par distillations fractionnées.

Propriétés.

L'aldéhyde crotonique est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur très irritante, bouillant à 103-105° sans éprouver d'altération.

Exposé à l'air, il s'y combine assez rapidement et se transforme alors par simple fixation d'oxygène en acide crotonique solide, fusible à 73° :

$$C^8H^6O^2 + O^2 = C^8H^6O^4.$$

L'hydrogène naissant donne un mélange d'alcools butylique et crotonylique, difficile à séparer par distillations fractionnées (Zeizel et Lieben).

Lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique l'aldéhyde crotonique, il se sépare des cristaux blancs qui résultent d'une simple addition moléculaire :

$$C^8H^6O^2 + HCl = C^8H^7ClO^2.$$

Ce dérivé chloré, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, fusible à 96-97°, n'est autre chose que l'*aldéhyde β-chlorobutyrique*, qui se forme d'ailleurs également lorsque l'on attaque l'aldéhyde ordinaire par l'acide chlorhydrique, le tout accompagné parfois d'un autre composé cristallisable, volatil avec la vapeur d'eau et qui se produit suivant l'équation (Kékulé) :

$$5C^4H^4O^2 + 2HCl = 2H^2O^2 + C^{20}H^{18}Cl^2O^6.$$

Lorsqu'on abandonne pendant quelques heures, à la température ordinaire, l'aldéhyde crotonique avec deux fois son poids d'eau et autant d'acide chlorhydrique, le mélange étant effectué au voisinage de zéro, il se forme de l'aldol, qui est accompagné de ses produits de condensation. Dans cette réaction, il y a sans doute fixation d'acide chlorhydrique, puis décomposition subséquente de ce chlorure par l'eau :

$$C^8H^6O^2 + HCl = C^8H^6O^2(HCl)$$
$$C^8H^7ClO^2 + H^2O^2 = C^8H^8O^4 + HCl.$$

Il ne paraît pas se former d'aldol crotonique dans cette circonstance (Wurtz).

En faisant réagir dans le vide l'aldéhyde crotonique, pendant 8 à 10 heures, à la température de 150-200° sur l'acide acétique, on obtient un liquide éthéré, bouillant à 205-210°. Le même corps prend également naissance, à 130° seulement, sous l'influence de l'anhydride acétique, soit sur l'aldéhyde crotonique, soit sur l'aldol. C'est un liquide épais, insoluble dans l'eau, ayant pour densité 1,05 à 14°, tachant momentanément le papier, à la manière d'un corps gras. Il a pour formule $C^{16}H^{12}O^4$ et prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^8H^6O^2 + 2C^4H^4O^4 = H^2O^2 + C^8H^4(C^4H^3O^4)^2.$$

Bouilli avec de l'eau, il abandonne de l'acide acétique ; saponifié par la baryte, il se dédouble en laissant déposer des flocons jaunes de nature résineuse (Wurtz, Lagermarck et Eltekoff).

Parmi les produits secondaires du chlore sur l'aldéhyde éthylique, Pinner a signalé

la présence d'une huile dense, à odeur irritante, renfermant du chloral, du chlorure d'éthylidène, du dichloracétal, de l'éther acétique, enfin un produit passant à 140-150° et possédant la composition de l'aldéhyde crotonique monochloré.

L'aldéhyde crotonique monochloré, $C^8H^5ClO^2$, est un liquide huileux, incolore, devenant successivement jaune, brun, et finalement noir, par une longue exposition à l'air. Il bout à 147°.

Lorsque l'on chauffe à 100°, pendant 15 heures, l'hydrate d'aldéhyde monochloré avec une trace d'acide sulfurique, on obtient un liquide huileux, noirâtre, surmonté d'une couche d'eau qui renferme le reste de l'aldéhyde non attaqué. Le produit huileux décanté, lavé, distillé dans le vide, lavé de nouveau, puis distillé sous pression réduite dans un courant d'acide carbonique, fournit finalement un produit de condensation qui est l'aldéhyde *αγ-dichlorocrotonique*, $C^8H^4Cl^2O^2$; en atomes,

$$C^4H^4Cl^2O = CH^2Cl.CH = CCl.CHO.$$

C'est un liquide mobile, réfringent, à peine soluble dans l'eau, doué d'une odeur pénétrante, solidifiable en une masse vitreuse dans l'acide carbonique solide.

Il réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal. Il se combine au bisulfite de sodium pour former la combinaison

$$C^8H^4Cl^2O^2SNaHO^6,$$

corps cristallin, peu soluble dans l'eau, retenant trois ou quatre molécules d'eau de cristallisation.

Attaqué par le fer et l'acide acétique, l'aldéhyde αγ-dichlorocrotonique fournit de l'aldéhyde butylique normal, de l'alcool butylique normal et probablement aussi de l'alcool crotonylique. Avec l'acide nitrique fumant, on obtient un mélange d'acides oxalique et monochloracétique, d'après l'équation suivante :

$$C^8H^4Cl^2O^2 + 4O^2 + H^2O^2 = HCl + C^4H^3ClO^4 + C^4H^2O^8.$$

Il fixe à froid deux équivalents de brome pour donner un aldéhyde dichlorobutyrique normal, $C^8H^4Cl^2Br^2O^2$, liquide d'un jaune clair qui se solidifie à —78° et qui fournit avec l'eau un hydrate cristallisé,

$$C^8H^4Cl^2Br^2O^2 + H^2O^2.$$

Cet hydrate chlorobromé est soluble dans l'eau et dans l'alcool, fusible à 72°. Il se combine au bisulfite de sodium ; les alcalis le détruisent avec formation de chlorure, de bromure, de formiate et d'une huile lourde à odeur de pétrole.

L'aldéhyde αγ-dichlorocrotonique fixe également à froid une molécule de gaz chlorhydrique pour engendrer l'aldéhyde trichlorobutyrique normal,

$$C^8H^5Cl^3O^2,$$

corps peu soluble dans l'eau, ne donnant pas avec l'eau d'hydrate cristallisé et se dissolvant dans le bisulfite sodique, avec élévation de température, sans donner lieu à une combinaison cristallisée. Oxydé à froid par l'acide nitrique, il se convertit en acide trichlorobutyrique, $C^8H^5Cl^3O^4$, fusible à 73-75° (Natterer).

L'aldéhyde crotonique se combine directement au brome, à basse température, sans dégager d'acide bromhydrique. Il en résulte une huile incolore, qui se con-

crète rapidement au contact de l'eau pour constituer un *hydrate d'aldéhyde chlorodibromobutyrique*,

$$C^8H^5ClBr^2O^2 + H^2O^2,$$

aldéhyde trisubstitué qui se distingue des chlorals par la lenteur avec laquelle il se combine avec l'eau.

Lorsque l'on fait réagir le brome sans précaution et que la température s'élève librement, il se dégage des torrents d'acide bromhydrique et on obtient une huile épaisse dont la partie cristallisable est l'*hydrate de chlorobromal crotonique monobromé*, ou *hydrate de l'aldéhyde monochlorotribromocrotonique*,

$$C^8H^2ClBr^3O^2 + H^2O^2,$$

hydrate qui cristallise en fines aiguilles, fusibles à 78°, distillable à 110°, mais en se décomposant partiellement. Oxydé par l'acide nitrique fumant, il se convertit en *acide chlorotribromocrotonique*,

$$C^8H^2ClBr^3O^4,$$

corps qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 140°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. La soude caustique le décompose d'après l'équation suivante :

$$C^8H^2ClBr^3O^2 + KHO^2 = C^2O^2 + KBr + H^2O^2 + C^6HBrCl^2.$$

Lorsque l'on fait bouillir le chlorobromal crotonique bromé avec de l'acide cyanhydrique alcoolique, on précipite par l'eau une huile dense, incristallisable, n'ayant pas l'odeur des composés crotoniques et constituant sans doute une cyanhydrine peu stable.

On peut considérer comme un dérivé ammoniacal du crotonaldéhyde l'*oxytétraldine*, $C^{16}H^{15}AzO^2$ ou *crotonal-ammoniaque*, que l'on prépare en chauffant à 100° une solution alcoolique d'aldéhyde-ammoniaque :

$$2C^8H^6O^2 + AzH^3 = H^2O^2 + C^{16}H^{15}AzO^2.$$

Masse brune, amorphe, très semblable à l'acroléine ammoniaque; comme celle-ci, elle se combine aux acides pour former des sels amorphes que la chaleur dédouble en eau et en collidine :

$$C^{16}H^{15}AzO^2 = H^2 + C^{16}H^{11}Az.$$

III

MÉTHYLÉTHYLACROLÉINE

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{10}O^2$
Atom. . . . $C^6H^{10}O = CH^3.CH^2.CH : C \langle {CH^3 \atop CHO}.$

L'aldéhyde propionique, préparé par oxydation de l'alcool propylique normal, étant chauffé en vase clos à 100° pendant 48 heures avec son volume d'une solution

à 27,7 0/0 d'acétate de sodium, fournit à la distillation dans un courant de vapeur d'eau un aldéhyde que Lieben et Zeisel ont décrit sous le nom de méthyléthylacroléine :

$$2C^6N^6O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^2.$$

C'est un liquide incolore, presque insoluble dans l'eau, doué d'une odeur pénétrante, qui rappelle celle de l'aldéhyde crotonique. Il bout à 136°,7, sous la pression de 0,741 ; sa densité à 20° est égale à 0,8577.

Au contact de l'air, il s'oxyde et se colore peu à peu en jaune. Le bisulfite sodique le dissout avec élévation de température et formation d'une combinaison cristallisée; il s'unit directement à l'acide chlorhydrique pour former un dérivé peu stable.

Il se combine au brome pour donner un liquide incolore, ayant pour formule

$$C^{12}H^{10}O^2Br^2 ;$$

corps fort altérable avec perte d'acide bromhydrique et qui se dissout dans le bisulfite avec formation d'un sel cristallisé :

$$C^{12}H^{10}O^2\,Br^2S^2NaHO^6 + 3H^2O^2.$$

La réduction de la méthyléthylacroléine, au moyen du fer et de l'acide acétique, fournit de l'aldéhyde caproïque, avec 2 alcools ayant pour formules :

$$C^{12}H^{12}O^2 \text{ et } C^{12}H^{14}O^2 ;$$

mélange qui bout vers 152° et qui ne peut être scindé par distillation fractionnée. Pour effectuer la séparation, on chauffe le tout au réfrigérant ascendant, pendant 12 heures, avec du brome et beaucoup d'eau. A la distillation, il passe alors de l'alcool hexylique, tandis qu'il reste comme résidu une glycérine hexénylique, $C^{12}H^{14}O^6$, formée aux dépens de l'alcool non saturé :

$$C^{12}H^{12}O^2 + Br^2 = C^{12}H^{12}O^2Br^2$$
$$C^{12}H^{12}O^2Br^2 + 2H^2O^2 = 2\,HBr + C^{12}H^6(H^2O^2)^3.$$

L'oxydation de la méthyléthylacroléine peut être effectuée au moyen du mélange chromique, à froid, de l'oxygène libre ou de l'oxyde d'argent et de l'eau. Les produits formés sont toujours les suivants : acides carbonique, formique, acétique, propionique, ainsi que deux corps nouveaux, l'*acide méthyléthylacylique*, $C^{12}H^{10}O^4$, qui fond à 24°,1, et l'*acide dioxycaproïque*, $C^{12}H^{12}O^8$, fusible à 150°,7.

CHAPITRE V

ALDÉHYDES AROMATIQUES MONOATOMIQUES.

Dans cette division viennent prendre place des aldéhydes qui sont analogues à ceux de la série grasse, comme les aldéhydes benzylique, toluique, cuminique. En effet, ils prennent ordinairement naissance dans l'oxydation des alcools primaires ou par la réduction des acides correspondants. Ceux qui répondent à la formule $C^{2n}H^{2n-8}$ ont été obtenus :

1° Dans le traitement par l'eau des produits d'addition des homologues de la benzine avec le chlorure de chromyle, en solution sulfocarbonique (Etard), action qui est formulée par l'auteur de la manière suivante, dans le langage atomique :

Le chlorure de chromyle attaque le groupement CH^3 en rapport avec le radical phényle, et, par l'action ultérieure de l'eau, le transforme en groupe CHO, caractéristique des aldéhydes.

2° En chauffant avec le nitrate de plomb les dérivés monochlorés éthérés des homologues de la benzine (Lauth et Grimaux) :

$$C^{14}H^6(HCl) + 2AzHO^6 = C^{14}H^6O^2 + (AzO^4)^2 + H^2O^2 + HCl.$$

3° En chauffant sous pression, avec de l'eau, les dérivés dichlorés correspondants :

$$C^{14}H^6Cl^2 + H^2O^2 = 2HCl + C^{14}H^6O^2.$$

Tous ces corps sont liquides, volatils, peu solubles dans l'eau, miscibles à l'alcool et à l'éther en toute proportion.

Attaqués par les agents oxydants ou réducteurs, ils se comportent comme les aldéhydes de la série grasse. Avec les bisulfites alcalins, ils fournissent des combinaisons cristallines, mais plus difficilement. Ils réduisent les solutions salines des métaux rares. Ils se combinent avec l'ammoniaque, mais dans d'autres proportions, 3 molécules de chacun d'eux s'unissant à 2 molécules d'ammoniaque, avec élimination de 2 molécules d'eau :

$$3C^{2n}H^{2n-8}O^2 + 2AzH^3 = 3H^2O^2 + Az^2(C^{2n}H^{2n-8})^3.$$

Il en résulte des *hydramides*, corps neutres qui reproduisent leurs générateurs sous l'influence des acides et que les alcalis transforment en bases isomères.

Des combinaisons analogues prennent naissance avec les bases qui dérivent des alcools primaires et secondaires, mais la réaction est différente avec les amides acides.

Par l'action de la potasse alcoolique, ils se dédoublent finalement en alcool et en acide correspondant :

$$2(C^{2n}H^{2n-8}O^2) + KHO^2 = C^{2n}H^{2n-7}KO^4 + C^{2n}H^{2n-6}O^2.$$

Enfin, ils donnent avec les haloïdes, l'acide nitrique, des produits de substitution.

ALDÉHYDES

$C^{2n}H^{2n-8}$

I

ALDÉHYDE BENZYLIQUE.

Formules { Equiv. . . . . $C^{14}H^6O^2$
Atom . . . . . $C^7H^6O = C^6H^5.CHO$.

Syn. : *Benzylal — Benzaldéhyde — Benzoylol — Hydrure de benzoyle Essence d'amandes amères.*

Historique.

En soumettant à la distillation avec de l'eau les amandes amères, Bohrn et Schrader ont démontré dans l'eau distillée la présence de l'acide prussique, fait qui a ensuite été vérifié par Vauquelin, Buch, Olz et Ittner. En 1803, Martrès, pharmacien à Montauban, a vu en outre que l'acide cyanhydrique était toujours accompagné d'une huile essentielle[1], ce qui a été confirmé en 1814 par Vogel[2].

En 1830, Robiquet et Boutron démontrent :

1° Que le tourteau d'amandes amères, épuisé d'huile fixe, conserve toute son amertume et qu'il devient seulement odorant lorsqu'on y ajoute de l'eau : alors seulement il cède à l'éther de l'essence d'amandes amères ;

2° Que ce tourteau, traité par l'alcool bouillant, cède à ce véhicule une substance amère, cristalline, l'*amygdaline*, et qu'il perd la propriété de développer désormais de l'essence au contact de l'eau.

Dès l'année 1814, Vogel avait observé que l'essence d'amandes amères, au contact de l'air, absorbe l'oxygène et se change en cristaux. Robiquet fit ensuite la remarque que ces cristaux étaient acides (1822), et Stange de Bâle les identifia avec ceux de l'acide benzoïque.

En 1832, dans un beau travail, Liebig et Wœhler déterminèrent la composition de l'essence d'amandes amères et firent connaître ses propriétés fondamentales. Portant ensuite leurs investigations sur l'amygdaline, ils reconnurent que ce principe, en présence d'une émulsion d'amandes douces, développe immédiatement l'odeur carac-

1. Journal de Pharmacie et des Sciences accessoires, t. V, 289.
2. Journal de Pharmacie et de Chimie, t. III, 344.

téristique des amandes amères et qu'à la distillation on obtient un mélange d'acide cyanhydrique et d'essence d'amandes amères. Ils concluent de leurs expériences que l'amygdaline se dédouble aisément sous l'influence de l'eau et de l'albumine végétale (émulsine), dernière substance qui perd cette propriété dès qu'elle a été coagulée par la chaleur.

En fait, l'amygdaline est un *glucoside benzylalocyanhydrique*, qui se dédouble, dans les circonstances précitées, en glucose, acide cyanhydrique, essence d'amandes amères :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^6O^2 + C^2AzH.$$

Formation. — Préparation.

L'aldéhyde benzylique prend naissance dans une foule de réactions :

1° Lorsque l'on oxyde l'alcool benzylique, $C^{14}H^8O^2$, par l'acide nitrique dilué, l'acide chromique, ou même l'oxygène libre, en présence des corps poreux :

$$C^{14}H^8O^2 + O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^2;$$

2° Par l'oxydation indirecte du toluène :

Soit en préparant à chaud un toluène bichloré (chlorure de benzylène), que l'on attaque ensuite par la potasse alcoolique (Cahours), par l'oxyde mercurique ou par l'acide sulfurique (Oppenheim) :

$$C^{14}H^6Cl^2 + 2KHO^2 = 2KCl + H^2O^2 + C^{14}H^6O^2;$$

Soit en préparant à chaud un toluène monochloré (éther benzylchlorhydrique), que l'on oxyde ensuite par l'acide azotique ou par un azotate :

$$C^{14}H^6(HCl) + O^2 = HCl = C^{14}H^6O^2;$$

3° En faisant réagir le chlorure de chromyle sur le toluène et en décomposant le corps qui en résulte par l'eau (Etard);

4° Sous l'influence d'un fil de platine rougi dans le toluène, le xylène et le cymène (Coquillion);

5° Par la réduction de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$:

Soit dans la distillation sèche d'un mélange de formiate et de benzoate (Piria);

Soit par l'action de l'hydrogène naissant, dégagé de l'amalgame de sodium, sur une solution aqueuse de l'acide, acidulée avec de l'acide chlorhydrique (Kolbe);

6° Dans l'action de l'hydrure de cuivre sur le chlorure de benzoyle (Chiozza);

7° Lorsqu'on soumet à la distillation la di ou la tribenzylamine, additionnée d'eau bromée ; ou bien lorsqu'on la chauffe à 120° avec de l'iode (Limpricht) :

$$(C^{14}H^7)^3Az + Br^2 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^2 + (C^{14}H^7)^2HAz\text{-}HBr + HBr;$$

8° Dans la décomposition de l'éther méthylbenzylique par le chlore sec (Sintenis);

9° Par l'oxydation de composés cinnamiques, tels que l'aldéhyde (Mulder) et l'acide cinnamiques (Dumas et Péligot), l'alcool cinnamique (Toel), etc. :

$$C^{18}H^8O^2 + H^2O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4;$$

10° Par l'oxydation du stilbène (Laurent), ainsi que par celle de corps encore plus complexes, comme l'acide phényl-angélique (Fittig et Bieber), l'hydro ou l'isohydrobenzamine (Forts et Zincke); et même les substances albuminoïdes, ainsi que la gélatine, sous l'influence de l'acide chromique ou d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse (Schieper, Guckelberger);

11° Dans la distillation d'un mélange de phtalate et d'oxalate de sodium avec de la chaux éteinte (Dusart); dans celle du sucre de canne (Woelckel);

12° Par la réduction de l'acide hippurique au moyen de l'hydrogène naissant (Erlenmeyer);

13° Lorsqu'on chauffe à 60° la combinaison argentique et humide du dioxindol (Bæyer, Knop);

14° En chauffant la benzamide avec la pierre ponce, à une température aussi basse que possible : il se dégage de l'hydrogène, de l'azote et de l'essence d'amandes amères (Barreswil et Boudault);

15° Lorsqu'on chauffe doucement du cyanure de benzoyle cristallisé avec de l'acide chlorhydrique, en présence du zinc métallique. Dans cette réaction, sous l'influence de l'hydrogène naissant, il se produit aussi de la benzoïne (Kolbe);

16° Dans l'électrolyse d'une dissolution aqueuse de sulfate acide d'atropine (Bourgoin)[1].

Pour préparer l'aldéhyde benzylique, on réduit en poudre fine un tourteau récent d'amandes amères, on le délaye dans de l'eau froide, de manière à obtenir un mélange parfaitement homogène, et on introduit le mélange dans la cucurbite d'un alambic.

On monte l'appareil distillatoire et on laisse macérer le tout pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on distille dans un courant de vapeur d'eau, qui provient d'une chaudière contenant de l'eau en ébullition et qui est amenée par un tube aboutissant au centre de la masse. On continue la distillation jusqu'à ce que le produit cesse d'être odorant.

On sépare alors l'essence de l'eau aromatique. Celle-ci étant versée dans un petit alambic, on la distille de nouveau partiellement : il se sépare une nouvelle quantité d'essence que l'on ajoute à la première (Robiquet).

Ainsi préparée, elle renferme de l'acide cyanhydrique, qui lui communique des propriétés vénéneuses, et dont on la prive par une rectification sur de l'oxyde mercurique, en présence d'un peu d'eau.

Pour l'avoir tout à fait pur, il est préférable d'agiter l'essence brute avec douze à quinze fois son volume d'une solution concentrée de bisulfite de sodium ($D = 1{,}231$), ce qui fournit un composé cristallin,

$$C^{14}H^{6}O^{2}.S^{2}HNaO^{6},$$

que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec une petite quantité d'eau froide. On le dissout ensuite dans l'eau bouillante et on le décompose par le carbonate de soude. L'aldéhyde, ainsi mis en liberté, est décanté, desséché sur du chlorure de calcium, puis rectifié.

1. Bourgoin. Électrolyse des alcalis organiques, Journal de Pharmacie et Chimie, t. XI, p. 10; 1870

Industriellement, l'aldéhyde benzylique se prépare artificiellement au moyen du toluène que l'on transforme en éther benzylchlorhydrique (chlorure de benzyle).

A cet effet, on attaque à chaud le carbure par le chlore :

$$C^{14}H^{8} + Cl^{2} = HCl + C^{14}H^{7}(HCl).$$

Cet éther est ensuite saponifié par un lait de chaux, ce qui fournit de l'alcool benzylique :

$$C^{14}H^{7}Cl + CaHO^{2} = CaCl + C^{14}H^{8}O^{2},$$

corps que l'on oxyde ensuite avec précaution au moyen de l'acide azotique dilué :

$$C^{14}H^{8}O^{2} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{2}.$$

On a aussi proposé de maintenir en ébullition, pendant quelques heures, dans un ballon muni d'un appareil à reflux, un mélange de 2 parties d'éther benzyl-chlorhydrique, 3 parties d'azotate de plomb et 20 parties d'eau. L'opération terminée, on distille la moitié du liquide ; on sépare par décantation l'essence qui se dépose dans le récipient ; on la transforme en sulfite de benzoyle sodium, qu'on lave à l'alcool et dont on régénère l'essence comme ci-dessus.

Ce dernier procédé fournit en essence près des trois quarts de la quantité théorique (Lauth et Grimaux).

Il est à noter que l'essence d'amandes amères, obtenue artificiellement, c'est-à-dire au moyen du toluène, contient toujours une certaine quantité de toluènes chlorés qui, en raison de leur stabilité, résistent aux agents d'oxydation.

Propriétés.

L'aldéhyde benzylique est un liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur agréable, aromatique ; sa saveur est brûlante et mordicante. Bien privé d'acide cyanhydrique, il n'est pas vénéneux, du moins à faibles doses.

Sa densité est de 1,0636 à zéro, 1,0499 à 14°,6 (Kopp), 1,0504 à 15° (rapportée à l'eau à 4°. Mendeleyeff). Il bout à 179°, sous la pression de 0,75.

Il se dissout dans 30 parties d'eau, à la température ordinaire, et se mêle à l'alcool et à l'éther en toute proportion. Absorbé en nature, on le retrouve dans les urines à l'état d'acide hippurique (Wœhler, Frerichs). Distillé sur de la pierre ponce, chauffée au rouge sombre, il se scinde en oxyde de carbone et en benzine (Boudault et Barreswil) :

$$C^{14}H^{6}O^{2} = C^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}.$$

Abandonné au contact de l'air, surtout lorsqu'il ne contient pas d'acide cyanhydrique, il s'oxyde rapidement et se transforme en acide benzoïque :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Schönbein admet que, dans cette réaction, l'oxygène atmosphérique est préalablement transformé en ozone[1].

1. Ann. der Chemie und Pharm., t. CII, 129.

Cette avidité pour l'oxygène explique pourquoi l'essence, abandonnée dans des flacons imparfaitement bouchés ou incomplètement remplis, ne tarde pas à se solidifier partiellement.

D'ailleurs, les agents oxydants les plus divers déterminent rapidement le même phénomène. C'est ainsi, par exemple, que l'on obtient de l'acide benzoïque en chauffant dans un tube de l'essence d'amandes amères avec de la potasse caustique :

$$C^{14}H^6O^2 + KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + H^2.$$

Avec une dissolution alcoolique de potasse, il y a formation de benzoate et d'alcool benzylique (Cannizzaro) :

$$2C^{14}H^6O^2 + KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + C^{14}H^8O^2.$$

Distillé avec du perchlorure de phosphore, le benzylal fournit du *dichlorure de benzyle* ou *chlorobenzol*, $C^{14}H^6Cl^2$:

$$C^{14}H^6O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{12}H^4(C^2H^2Cl^2),$$

réaction équivalente à la suivante :

$$C^{14}H^6O^2 + 2HCl - H^2O^2 = C^{14}H^6Cl^2 = C^{14}H^4(2HCl).$$

Les métaux alcalins, en présence de l'eau, ainsi que l'hydrogène naissant, donnent de l'alcool benzylique (Friedel).

Il se forme, en outre, divers composés dont la nature n'est bien connue que depuis quelques années. D'après Ammann, le dicrésol de Church serait de l'isohydrobenzoïne $C^{28}H^{14}O^4$, fusible à 119°,5, tandis que l'hydrobenzoïne de Zinin se forme de préférence dans une solution alcoolique.

Les dérivés formés sous l'influence des haloïdes, de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique et du sulfhydrate d'ammonium seront examinés plus loin.

Les acides se combinent à l'aldéhyde benzylique pour engendrer trois séries de dérivés :

1° Ceux qui résultent de l'union directe des deux corps réagissants, sans élimination d'eau, comme l'acide benzylaloformique (Winckler) :

$$C^{14}H^6O^2 + C^2H^2O^4 = C^{14}H^6O^2(C^2H^2O^4).$$

Au même titre, deux molécules de benzylal peuvent se combiner entre elles, au contact de cyanure de potassium, pour engendrer la *benzoïne :*

$$2C^{14}H^6O^2 = C^{28}H^{12}O^4.$$

2° Ceux qui résultent d'une combinaison à équivalents égaux, avec séparation d'eau. Par exemple, l'acide cinnamique qui se forme dans la réaction du chlorure acétique sur le benzylal (Bertagnini) :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4 = H^2O^2 + C^{18}H^8O^4.$$

3° Enfin, ceux qui sont engendrés dans la proportion de deux équivalents d'acide pour un équivalent d'aldéhyde. Tel est le cas du *benzylal diacétique*,

$$C^{14}H^6O^2(C^8H^6O^6),$$

que l'on obtient en attaquant le benzylal dichlorhydrique, $C^{14}H^6Cl^2$, par l'acétate d'argent (Guthrie).

L'anhydride phosphorique résinifie le benzylal, avec formation d'une matière brune, transformation qui s'accomplit dès la température ordinaire (Hlasiwetz et Barth).

Avec l'anhydride sulfurique, il paraît se former un acide sulfoconjugué (Mitscherlich); vers 100°, l'anhydride acétique donne du benzylal diacétique.

Avec l'acide sulfurique ordinaire, il y a dissolution à chaud; le mélange prend une couleur pourpre, puis noircit et dégage de l'acide sulfureux. L'acide fumant réagit énergiquement et donne, entre autres produits, du benzoate d'hydrure de benzoyle.

L'acide chlorhydrique ne paraît pas apte à donner lieu directement à des combinaisons, notamment au chlorobenzol. A 110-120°, l'acide acétique glacial, en présence de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de zinc, fournit de l'acide cinnamique (Schiff); avec le chlorure de butyrile, on obtient de l'acide phénylangélique (Fittig et Bieber).

Les anhydrides des acides gras monobasiques, en présence des sels sodiques correspondants, engendrent des anhydrides mixtes, à une température plus ou moins élevée, par exemple l'anhydride acétylcinnamique (Perkin) :

$$C^{14}H^6O^2 + C^8H^6O^6 = H^2O^2 + C^{14}H^4(C^8H^6O^6).$$

Le chlorure de succinyle et l'oxychlorure de carbone, vers 120-130°, transforment simplement le benzylal en chlorure de benzylène (Rembold, Kempt):

$$C^{14}H^6O^2 + C^8H^4O^4Cl^2 = C^8H^4O^6 + C^{14}H^6Cl^2$$
$$C^{14}H^6O^2 + C^2O^2Cl^2 = C^2O^4 + C^{14}H^6Cl^2.$$

Ces chlorures d'acides diatomiques ne se comportent donc pas comme ceux des acides monobasiques, le chlorure d'acétyle, par exemple.

L'acide iodhydrique fournit divers produits, suivant sa concentration et la température à laquelle on opère. A la température ordinaire, il se forme un produit huileux qui, débarrassé de l'aldéhyde libre par les bisulfites, se transforme en une masse jaune cristalline, fusible à 28°, soluble dans l'alcool et dans l'éther, ayant pour formule $C^{42}H^{16}I^4O^2$ (Geuther et Cartmell) :

$$3C^{14}H^6O^2 + 4HI = C^{42}H^{16}I^4O^2 + 2H^2O^2.$$

En vase clos, vers 280°, il y a formation de toluène (Berthelot) :

$$C^{14}H^6O^2 + 4HI = H^2O^2 + 2I^2 + C^{14}H^8;$$

réduction qui s'opère vers 130-140°, en présence du phosphore amorphe (Græbe).

Chauffé avec de l'acétone, en présence des déshydratants, comme les acides sulfurique et chlorhydrique, l'aldéhyde benzylique engendre une matière huileuse que Bæyer considère comme de l'acétone méthyl-cinnamique.

Avec le pyrogallol, il se fait à chaud un produit résineux, incolore, cristallisable dans l'éther, $C^{52}H^{22}O^{14}$, ainsi qu'une matière rouge qui est décolorée par les agents réducteurs. Le premier de ces dérivés, chauffé avec du zinc de l'acide chlorhy-

drique et de l'alcool, fixe deux équivalents d'hydrogène, d'où résultent de petits cristaux incolores, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'acétone.

Mêmes résultats avec la résorcine. Ce phénol se combine avec le benzylal au contact de l'acide sulfurique, ajouté peu à peu au mélange; celui-ci s'épaissit et fournit, après purification, un corps résineux que l'acide sulfurique concentré dissout avec une coloration rouge, sans doute avec formation d'un acide sulfoconjugué, lequel prend une belle couleur violette en présence des alcalis, réaction qui rappelle celle des phtaléines du phénol.

L'aldéhyde benzylique s'unit directement avec quelques composés, notamment avec des sels métalliques et avec l'acide cyanhydrique.

D'après Landolph, il se combine intégralement avec le fluorure de bore. Il en résulte une combinaison qui cristallise avec la plus grande facilité sous forme de lamelles blanches, brillantes, appartenant probablement au système hexagonal; on peut volatiliser ce corps; mais à l'air humide, il reproduit ses générateurs.

Au contact du chlorure de calcium pulvérisé, il y a dissolution, avec élévation de température (Ekmann). Il se forme un corps peu stable, cristallin, ayant probablement pour formule

$$C^{14}H^6O^2,CaCl.$$

D'après Otto, lorsqu'on décompose l'hydrobenzamide, dissoute dans l'alcool absolu, par une solution d'acide sulfureux, on obtient des cristaux très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, encore moins dans l'éther, répondant à la formule

$$C^{14}H^6O^2.S(HAzH^4)O^6+H^2O^2.$$

L'essence d'amandes amères se dissout dans le bisulfite d'ammonium, avec élévation de température, mais il ne se dépose par de cristaux par le refroidissement. Le soluté semble pouvoir dissoudre un excès d'aldéhyde, qui se précipite par l'addition de l'eau. En desséchant le produit formé, puis en le distillant à deux ou trois reprises avec de l'hydrate de chaux, on observe la présence de la lophine et de l'amarine (Gœssmann).

Avec une dissolution concentrée de bisulfite de sodium, d'une densité de 27° B, le mélange s'échauffe et se prend en une bouillie cristalline de sulfite de benzoylsodium,

$$C^{14}H^6O^2NaOS^2O^4+2Aq,$$

on sépare ces cristaux de l'eau mère, on les fait sécher et on les purifie par deux ou trois cristallisations dans l'alcool à 50°.

A l'état de pureté, la combinaison de benzylal et de bisulfite de sodium se présente sous la forme de petits prismes brillants, ayant une faible odeur d'amandes amères et dont la saveur rappelle à la fois celle de cette essence et celle de l'acide sulfureux; elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool bouillant, à peine soluble dans l'alcool froid. Avec le chlorure de baryum, la dissolution aqueuse donne un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique; elle précipite abondamment par les sels d'argent et de plomb; les acides étendus à froid n'ont pas d'action, mais les alcalis et les carbonates alcalins mettent immédiatement en liberté de

l'essence d'amandes amères, séparation qui s'opère aussi par l'action du chlore et du brome.

Avec une dissolution concentrée de bisulfite de potassium, d'une densité de 1,25, la température s'élève et il se dépose bientôt des cristaux de *sulfite de benzoyl-potassium*, corps inaltérable à l'air que l'alcool bouillant dissout aisément, puis abandonne sous forme de cristaux lamelleux, rectangulaires, très solubles dans l'eau, mais fort peu solubles dans une dissolution saturée de bisulfite. Les solutions aqueuses sont décomposées par une ébullition prolongée, décomposition qui est singulièrement facilitée par les acides et les alcalis.

Des combinaisons analogues prennent naissance avec les bisulfites d'aniline et de toluidine (Schiff).

La combinaison

$$(C^{14}H^6O^2, C^{12}H^7Az)^2S^2O^4$$

se présente sous forme de longues aiguilles incolores, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau chaude, décomposables à chaud avec formation d'une diphénamine correspondante.

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS, IODÉS ET NITRÉS.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore, non en excès, dans de l'aldéhyde benzylique, il forme une combinaison particulière qui a été décrite par Laurent et Gerhardt, comme une masse cristalline sous forme de lames brillantes, incolores, inodores, très fusibles, ayant pour formule $C^{28}H^{11}ClO^4$; en atomes,

$$C^{14}H^{11}ClO^2 = C^7H^5O^2.CHCl.C^6H^5.$$

Ce corps a été considéré comme une combinaison de chlorure de benzoyle et d'essence d'amandes amères :

$$C^{28}H^{11}ClO^4 = C^{14}H^6O^2(C^{14}H^5ClO^2).$$

Il est peu stable; bouilli avec de l'eau, il se dédouble en aldéhyde benzylique, acides chlorhydrique et benzoïque :

$$C^{28}H^{11}ClO^4 + H^2O^2 = HCl + C^{14}H^6O^4 + C^{14}H^6O^2.$$

En présence d'un excès de chlore, l'aldéhyde benzylique se convertit en chlorure de benzoyle.

CHLORURE DE BENZOYLE.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^5ClO^2 = C^{14}H^4O^2(HCl)$
Atom . . . . $C^7H^5ClO = C^6H^5.COCl.$

Ce corps a été obtenu en 1832 par Liebig et Wœhler, en faisant réagir le chlore sur l'essence d'amandes amères.

Il prend naissance :

1° Dans l'attaque de l'aldéhyde benzylique par le perchlorure de phosphore (Cahours);

2° Lorsque l'eau fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur les benzoates métalliques (Gerhardt);

3° Par l'action du chlore sur les éthers éthyl et méthylbenzoïques;

4° Lorsqu'on fait réagir le chlorure de soufre, S^4Cl^2, sur le benzoate de sodium : il se dépose du soufre et il se fait du chlorure et du sulfate de sodium. En opérant sur l'acide benzoïque libre, la réaction n'a lieu qu'à une température élevée, avec dégagement d'acides sulfureux et chlorhydrique (Carius). D'après Heintz, le chlorure de soufre rouge se comporte de la même manière;

5° Lorsqu'on chauffe à 200° un mélange d'acide benzoïque, de chlorure de sodium et de bisulfate de sodium (Beketoff).

Harnitz-Harnitzki prétend en avoir fait la synthèse en dirigeant dans une cornue, exposée aux rayons solaires, des vapeurs de benzine et d'oxychlorure de carbone. D'après Berthelot, l'oxychlorure n'agit sur la benzine à aucune température pour engendrer du chlorure de benzoyle. Schutzemberger est arrivé à la même conclusion[1]. Friedel, Crafts et Ador ont cependant réalisé cette synthèse sous l'influence du chlorure d'aluminium, en prenant toutefois la précaution de mettre fin à l'opération alors qu'il reste encore beaucoup d'oxychlorure dans le mélange.

La préparation du chlorure de benzoyle au moyen de l'essence d'amandes amères est une opération longue et difficile. Aussi, est-il préférable de traiter l'acide benzoïque par le perchlorure de phosphore.

A cet effet, on emploie les deux corps en proportions équimoléculaires; on les chauffe doucement dans une cornue tubulée, car la réaction est violente et il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. Lorsque l'action s'est calmée, on distille le résidu liquide, en recueillant à part les portions qui passent avant 196°, lesquelles sont constituées par un mélange de chlorure de benzoyle et d'oxychlorure de phosphore; ce qui distille ensuite est du chlorure de benzoyle pur.

On ne rejette pas les premières portions : en les chauffant dans une cornue avec du benzoate de sodium, tout l'oxychlorure se transforme en chlorure de benzoyle, qui peut être extrait du mélange par la distillation. Toutefois, pour ne pas donner naissance à de l'anhydride benzoïque, il est bon d'éviter la présence d'un excès de benzoate.

Le protochlorure de phosphore fait aussi la double décomposition avec les benzoates alcalins, mais il fournit un produit plus difficile à purifier (Gerhardt).

Le chlorure de benzoyle est un liquide incolore, limpide, d'une odeur extrêmement pénétrante, excitant le larmoiement. Sa densité est de 1,196 (Liebig et Wœhler), de 1,25 à 15° (Cahours), de 1,3224 à zéro (H. Kopp); sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,987. Il bout à 196° (Cahours), à 198-198,7 sous la pression de 0,76 (H. Kopp).

Il brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse, bordée de vert.

Il tombe au fond de l'eau, sans s'y dissoudre; mais à l'ébullition, il se dissout peu à peu, en se décomposant, avec formation d'acide chlorhydrique et d'acide benzoïque; il éprouve la même transformation à l'air humide. Le sulfure de carbone le dissout en toute proportion, sans l'altérer. Il dissout à chaud le soufre et le phosphore, qui cristallisent par le refroidissement.

1. Soc. Ch., t. XII, 200.

Au contact de l'alcool, il s'échauffe, au point que le mélange entre en ébullition ; il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, et, par une addition d'eau, il se sépare de l'éther éthylbenzoïque :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^4(H^2O^2) = C^4H^4(C^{14}H^6O^4) + HCl.$$

Semblablement, avec les phénols, la température s'élève, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste comme résidu du benzoate de phényle.

Avec le gaz ammoniac sec, on obtient de la benzamide ; avec l'aniline, de la benzanilide, etc.

Le chlorure de benzoyle n'éprouve aucune altération lorsqu'on le distille sur de la chaux vive ou sur de la baryte anhydre ; les dissolutions alcalines le transforment immédiatement en chlorure et en benzoates alcalins.

Lorsqu'on délaye dans de l'eau des quantités équivalentes de bioxyde de baryum et de chlorure de benzoyle, une double décomposition a lieu, dès la température ordinaire : il se forme un composé particulier, le *peroxyde de benzoyle*, $C^{28}H^{10}O^8$, en atomes,

$$C^{14}H^{10}O^4 = \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} O^2,$$

corps qui est à l'anhydride benzoïque ce que l'eau oxygénée est à l'eau ordinaire.

Le *peroxyde de benzoyle* se présente sous la forme de cristaux brillants, solubles dans l'éther. Bouilli avec de la potasse caustique, il se dédouble en oxygène et en acide benzoïque. Chauffé au-dessus de 100°, il se décompose avec une légère explosion et dégagement d'acide carbonique ; si on le chauffe avec précaution, il dégage encore de l'acide carbonique et il reste une matière résineuse jaune, soluble dans l'éther et les alcalis, isomérique avec le benzoate de phényle. Lorsqu'on chauffe à 100° sa solution éthérée avec de l'amylène, puis que l'on distille, il reste comme résidu, après un lavage au carbonate de soude, un produit huileux qui se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{10}H^{10} + (C^{14}H^5O^2)^2O^4 = C^{14}H^6O^4 + C^{10}H^8(C^{14}H^6O^2)O^2.$$

Traité par un bromure, un iodure, un sulfure ou un cyanure, le chlorure de benzoyle se transforme en chlorure, avec production d'un bromure, d'un iodure, d'un sulfure ou d'un cyanure de benzoyle.

Au contact d'un grand nombre de sels alcalins, il fait la double décomposition, avec formation d'anhydrides (Gerhardt). C'est ainsi qu'avec le benzoate de sodium, il se forme de l'anhydride benzoïque :

$$C^{14}H^4O^2(HCl) + C^{14}H^5ClO^4 = NaCl + C^{14}H^4O^2(C^{14}H^6O^4).$$

Toutefois, avec le formiate de sodium, on n'obtient que de l'acide benzoïque et e l'oxyde de carbone :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^2HNaO^4 = NaCl + C^2O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

A une température très élevée, le chlorure de benzoyle attaque l'oxamide, avec formation de benzonitryle, d'acide cyanhydrique, d'acide carbonique et d'eau. Avec l'oxamate d'éthyle, vers 160°, on obtient de l'acide chlorhydrique et de l'éther ben-

zoïque (Chiozza); avec la benzamide, du benzonitryle (Sokoloff); il en est de même avec le sulfocyanure de potassium (Limpricht) :

$$2(C^{14}H^5ClO^2 + C^2AzS^2K) = 2C^{14}H^5Az + C^2O^4 + C^2S^4 + 2KCl.$$

Avec le cyanate de potassium, il y a formation d'un polymère du benzonitryle, la *cyaphénine* de Cloëz, $3C^{14}H^5Az$.

Au contact de l'hydrure de cuivre, il y a dégagement de chaleur, une portion de l'hydrure se transformant en chlorure cuivreux; en reprenant le produit de la réaction par une solution étendue de potasse caustique, on observe l'odeur caractéristique de l'essence d'amandes amères (Chiozza) :

$$C^{14}H^5ClO^2 + CuH = CuCl + C^{14}H^6O^2.$$

En faisant passer à travers de l'amalgame liquide, pauvre par conséquent en sodium, et recouvert de chlorure de benzoyle, un courant lent et suffisamment sec d'acide chlorhydrique, il se dégage à peine de l'hydrogène; au bout de quelques jours, le liquide séparé de l'amalgame, puis débarrassé par la potasse du chlorure non attaqué, abandonne à l'éther un produit aromatique, qui n'est autre chose que l'alcool benzylique (Lippmann) :

$$C^{14}H^5ClO^2 + 2H^2 = HCl + C^{14}H^8O^2.$$

Le chlorure de benzoyle n'est pas attaqué à froid par le potassium et le sodium. Dissous dans l'éther anhydre, l'amalgame de sodium commence à réagir sur lui, dès la température ordinaire, avec une légère élévation de température. On chauffe ensuite au bain-marie, on filtre la solution éthérée et on l'agite avec de l'eau pour décomposer le chlorure non attaqué, puis on l'abandonne à elle-même dans un flacon bouché, après avoir séparé la plus grande partie de l'éther; il se dépose peu à peu des cristaux qui possèdent la composition du *dibenzyle* ou *benzoylure de benzoyle*, $2(C^{14}H^5O^2)$, corps isomérique avec le benzyle de Laurent, qui fond à 90-92°.

L'*isobenzyle* est en petits prismes incolores, brillants, fusibles à 146°, sublimables sans altération, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther (Briegel). Sous l'influence de la potasse caustique, sa solution alcoolique se dédouble en acide benzoïque et en alcool benzylique, réaction qui semble s'effectuer en deux phases :

$$C^{14}H^4O^2(C^{14}H^6O^2) + KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + C^{14}H^6O^2$$
$$2C^{14}H^6O^2 + KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 = C^{14}H^8O^2.$$

Récemment Klinger a repris l'étude de l'isobenzyle, $n(C^{14}H^5O^2)$. Il a remarqué que ce corps cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes ou en aiguilles, fusibles d'abord à 145°, puis à 155° seulement, après solidification. Lorsqu'on traite sa solution sulfocarbonique par le brome, il se convertit partiellement en benzyle ordinaire, le reste se transformant en bromure de benzoyle[1].

Le chlore est sans action sur le dibenzyle, même à la température de l'ébullition.

Lorsqu'on ajoute, par petites portions, de l'aldéhyde-ammoniaque dans du chlorure benzoïque, il se forme de l'acide benzoïque et un corps nouveau, cristalli-

1. Soc. Ch., t. XL, 488.

sable. La masse ayant été abandonnée pendant quelques heures à elle-même, on l'épuise par l'eau, puis par le carbonate de sodium, et on dissout le résidu dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose de fines aiguilles, insolubles dans l'eau, solubles, surtout à chaud, dans l'alcool et dans l'éther, ayant pour formule $C^{32}H^{16}Az^2O^4$; la potasse et l'acide sulfurique les décomposent, avec séparation d'acide benzoïque; chauffés avec du peroxyde de plomb, de l'eau et de l'acide sulfurique, ils donnent de la benzamide (Limpricht).

D'après Liebig et Wœhler, le chlorure de benzoyle, chauffé avec le perchlorure de phosphore, fournit un liquide doué d'une odeur irritante ; suivant Gerhard, il n'y a pas de réaction, le perchlorure cristallisant par le refroidissement. Toutefois, à 200°, d'après Rosing et Schischkoff, un mélange équimoléculaire engendre le dérivé trichloré, $C^{14}H^5Cl^3$. Enfin, d'après Limpricht, lorsqu'on maintient la température à 180°, pendant 48 heures, on peut séparer, à la distillation fractionnée, les trois composés suivants :

$$C^{14}H^5Cl^3, C^{14}H^4Cl^4, C^{14}H^3Cl^5.$$

Le dérivé tétrachloré s'obtient aussi en soumettant à la distillation un mélange d'acide salicylique et de perchlorure de phosphore (Kolbe et Lautemann).

En raison de sa nature de chlorure acide, le chlorure de benzoyle fait la double décomposition avec une foule de corps, ce qui légitime son emploi fréquent en chimie organique : il donne ainsi de nombreux dérivés avec les alcools, les amines, les amides, etc.

Suivant Baumert et Landolt, il donne avec l'amidure de potassium de la benzamide et de la dibenzamide :

$$3C^{14}H^5ClO^2 + 3AzH^2K = C^{14}H^7AzO^2 + C^{28}H^{11}AzO^4 + 3KCl + AzH^3.$$

En agissant sur la cyanamide, il engendre de la *benzoylmélamine ;* avec le *sodium-cyanamide*, la *benzoylaméline;* avec la leucine, l'*anhydride benzoylamidocaproïque ;* avec la nicotine, le composé $C^{20}H^{14}Az^2, 2C^{14}H^5ClO^2$; avec l'hydroxylamine, la dibenzhydroxylamine, etc.

Sous l'influence du zinc, le chlorure de benzoyle se résinifie. En opérant en présence de la benzine, il se forme un corps rouge, cristallisable dans l'alcool, fusible à 145-146° (Zincke). Avec le fer ou le zinc et la naphtaline, on observe la formation d'une notable quantité de naphtylphénylacétone.

Chauffé avec le zinc-éthyle, il engendre du benzoyl éthyle,

$$C^4H^4(C^{14}H^6O^2),$$

liquide d'une odeur désagréable, bouillant à 117° (Freund).

On connaît plusieurs dérivés chlorés isomériques du chlorure de benzoyle, les *chlorures de chlorobenzyle*, $C^{14}H^4ClO^2, Cl$.

Sous ce nom, Chiozza a décrit un composé huileux, qui se forme en distillant l'acide salicylique avec le perchlorure de phosphore :

$$C^{14}H^6O^6 + 2PhCl^5 C^{14}H^4Cl^2O^2 + 2HCl + 2PhCl^3O^2.$$

Il est plus lourd que l'eau, très réfrigérant, doué d'une odeur suffocante ; l'eau le transforme en acide orthochlorobenzoïque.

En faisant réagir le perchlorure sur l'acide métasulfobenzoïque, Limpricht et Uslar ont obtenu un corps isomérique bouillant à 225°, que l'eau change en acide métachlorobenzoïque.

Enfin, un troisième chlorure de benzoyle chloré a été préparé par Græbe, en attaquant l'acide quinique par le perchlorure de phosphore :

$$C^{14}H^{12}O^{12} + 5PhCl^5 = C^{14}H^4Cl^2O^2 + 5PhCl^3O^2 + 8HCl.$$

C'est un liquide fortement réfringent, bouillant vers 200°, que l'eau dédouble en acide chlorhydrique et en acide monochlorobenzoïque. Il est identique ou isomérique avec l'un des deux chlorures qui précèdent.

A côté des chlorures de benzoyle, qui sont des chlorures acides, vient se placer une série chlorée isomérique, dérivée par substitution immédiate de l'aldéhyde benzylique, dont les termes, qui vont être maintenant décrits, sont de véritables aldéhydes.

ALDÉHYDE BENZYLIQUE ORTHOCHLORÉ

Formules { Équiv.. . . $C^{14}H^5ClO^2$
Atom. . . . $C^7H^5ClO = C^6H^4Cl_{(2)}COH_{(1)}$

Syn. : *Chlorobenzaldéhyde.*

Ce corps, qui a été décrit par Henry sous le nom d'*aldehyde salicylique chloré*, se prépare en chauffant avec de l'eau, vers 170°, le chlorure trichloré $C^{12}H^4Cl(C^2HCl^2)$, ou chlorure de monochlorobenzylène :

$$C^{12}H^4Cl(C^2HCl^2) + H^2O^2 = 2HCl + C^{14}H^5ClO^2.$$

C'est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, bouillant à 210-220°, ayant pour densité, à 8°, 1,119. Il s'oxyde rapidement à l'air et se combine aux bisulfites alcalins. Traité par l'acide chromique, il se transforme en acide orthochlorobenzoïque ; avec l'acide nitrique, il y a formation d'un composé nitré, cristallisable.

ALDÉHYDE BENZYLIQUE PARACHLORÉ

Formules { Équiv.. $C^{14}H^5ClO^2$
Atom. . $C^7H^5ClO = C^6H^4Cl_{(4)}.CHO_{(1)}$

Obtenu par Beilstein et Kuhlberg en faisant bouillir le chlorure de *p*-chlorobenzyle avec une solution d'azotate de plomb; ou mieux encore, en chauffant avec de l'eau, à 170°, le chlorure de *p*-monochlorobenzylène. On le purifie en le combinant au bisulfite de sodium et en décomposant par la soude le produit ainsi obtenu.

Il a été préparé par Wroblewski en attaquant l'aldéhyde benzylique par le chlore, en présence de l'iode. Enfin, il se forme encore lorsqu'on distille avec de l'eau chlorée la tribenzylamine chlorée (Brunner), ou lorsqu'on attaque par le chlore l'éther méthylbenzylique.

C'est un liquide d'une odeur piquante, qui bout sans décomposition à 210-215° (Sintenis). Suivant Heming White et Loring Jackson, il serait susceptible de se

concréter en cristaux tabulaires, incolores, fusibles à 47°,5, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Il absorbe l'oxygène de l'air pour donner de l'acide parachlorobenzoïque, mais le mélange chromique produit plus rapidement cette transformation. La solution alcoolique, traversée par un courant d'acide sulfhydrique, laisse déposer des flocons roses, amorphes, constituant l'aldéhyde para-chlorosulfobenzoïque,

$$C^{12}H^{4}Cl\ (C^{2}HS^{2}).$$

ALDÉHYDES BENZYLIQUES DI ET TRICHLORÉS.

Ces deux dérivés s'obtiennent, d'après Beilstein et Kuhlberg, lorsqu'on traite par l'eau, vers 200°, le chlorure de dichlorobenzylène et le chlorure de trichlorobenzylène, à une température de 250-260°.

L'*aldéhyde benzylique dichloré*, $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{2}$; en atomes, $C^{6}H^{3}Cl^{2}.CHO$, cristallise en fines aiguilles, solubles dans l'alcool, fusibles à 68°, volatiles dans la vapeur d'eau. Il se combine aux bisulfites et répond à la variété *ortho* (Beilstein).

L'*aldéhyde benzylique trichloré*, $C^{14}H^{3}Cl^{3}O^{2}$, en atomes

$$C^{6}H^{2}Cl^{3}.CHO,$$

est en aiguilles fusibles à 110-111°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

ALDÉHYDE BENZYLIQUE NITRÉ.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots \ C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{2} \\ \text{Atom.} \ldots \ C^{6}H^{4}(Az^{2}O).CHO. \end{cases}$$

Suivant Bertagnini, la nitration de l'aldéhyde benzylique peut être effectuée, soit au moyen de l'acide azotique fumant, soit avec 20 fois son poids d'un mélange formé de 1 p. d'acide fumant et de 2 p. d'acide sulfurique. Ce dernier procédé, qui donne seul un rendement satisfaisant, fournit un magma cristallin que l'on purifie par l'alcool bouillant et qui constitue alors l'*aldéhyde métanitrobenzoïque*.

Les cristaux sont toujours accompagnés d'un produit huileux, qui n'a pas été examiné par Bertagnini. Lippmann et Hawliczek l'ont isolé en traitant le produit brut par une solution de bisulfite, qui s'empare de l'aldéhyde libre, puis en agitant le résidu avec de l'éther. La solution éthérée, privée d'éther, séchée ensuite à 105-110°, constitue une huile dense, insoluble dans l'eau, ne pouvant distiller dans le vide sans décomposition. C'est l'*aldéhyde benzylique orthonitré*, auquel les auteurs ont donné le nom de *nitrobenzoyle*, parce qu'il ne paraît pas susceptible de s'unir aux bisulfites alcalins. Mais Rudolph, ayant préparé le même corps et l'ayant isolé du dérivé *méta* par distillation avec la vapeur d'eau, l'a caractérisé comme un aldéhyde, puisqu'il peut engendrer par oxydation l'acide orthonitrobenzoïque.

1° L'*aldéhyde benzylique orthonitré*, en atomes,

$$C^{6}H^{4}(AzO^{2})_{(2)}.CHO_{(1)},$$

se présente, à l'état de pureté, sous forme de cristaux fusibles à 43°,5, 44°,5 (Gabriel et Meyer), à 46° (Friedlander, Henriques), d'une odeur qui rappelle l'essence d'amandes amères, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se transforme en une base dont le chloroplatinate, $C^{14}H^5AzHCl$, cristallise en lames incolores. Avec le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate rose d'une base chlorée, $C^{14}H^5ClAz$, fusible à 82-84°, retenant une molécule d'eau de cristallisation (Rudolph).

2° L'*aldéhyde benzylique métanitré*, en atomes

$$C^6H^4(AzO^2)_{(3)}CHO_{(1)},$$

n'est autre chose, comme on l'a vu plus haut, que le dérivé nitré décrit en premier lieu par Bertagnini.

Pour l'obtenir facilement, on traite 1 p. d'essence d'amandes amères par 5 p. d'acide nitrique fumant et 10 p. d'acide sulfurique ; on fait cristalliser le précipité dans l'alcool étendu (Widmann).

Il est sous forme d'aiguilles blanches, fines, brillantes, d'une saveur piquante, donnant des vapeurs âcres et irritantes. Il fond à 46° (Bertagnini), à 58° (Lippmann et Hawliczek). A une température plus élevée, il peut se volatiliser sans décomposition, si l'on opère avec précaution ; autrement, il s'enflamme au contact de l'air.

Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement à l'état cristallisé. Il se dissout bien, non seulement dans l'alcool et dans l'éther, mais aussi sans altération dans les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique. Il est inaltérable à l'air.

Les oxydants énergiques, l'acide chromique en solution concentrée, par exemple, le transforment en acide métanitrobenzoïque, même à la température ordinaire ; il en est de même lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

Une solution alcoolique de potasse caustique le dissout à froid ; au bout de peu de temps, il se forme une masse gélatineuse de métanitrobenzoate de potassium ; il en est de même avec une solution aqueuse, mais seulement sous l'influence de la chaleur.

Soumis à l'action du chlore, à la lumière solaire, il dégage de l'acide chlorhydrique et il reste du chlorure de nitrobenzyle,

$$C^{14}H^4(AzO^4)ClO^2.$$

Le brome semble se comporter de la même manière, à la température de 100°.

La dissolution alcoolique, traitée par l'acide sulfhydrique donne l'*hydrure de nitrosulfobenzoyle* ou *sulfure de nitrobenzylène*.

Soumis à l'action de l'acide sulfhydrique dans l'alcool ammoniacal, il se transforme en un liquide visqueux, rougeâtre, sulfuré, dont la nature n'est pas connue. Une réaction analogue a lieu sous l'influence du sulfite d'ammonium.

L'acide cyanhydrique le dissout aisément. Après quelques heures de contact, il reste à l'évaporation un liquide visqueux, que l'acide chlorhydrique décompose avec formation de chlorure d'ammonium.

Enfin, il se combine aux bisulfites alcalins en donnant des composés cristallisés entièrement analogues à ceux que forme l'aldéhyde benzylique, savoir :

Le *sulfite de nitrobenzoylammonium*, $C^{14}H^5(AzO^4)O^2AzH^4HS^2O^6,Aq$, qui cristallise en petits prismes transparents, inaltérables à l'air, fort solubles dans l'eau froide et dans l'alcool bouillant, aisément décomposables, surtout à chaud, par les acides et les alcalis.

Le *sulfite de nitrobenzoylsodium*, $C^{14}H^5(AzO^4)O^2NaHS^2O^6 6H^2O^2$, qui s'obtient comme le précédent, en chauffant légèrement une solution de bisulfite de sodium avec l'hydrure de nitrobenzoyle. Il est sous forme de lamelles brillantes, fort solubles dans l'eau bouillante, décomposables à l'ébullition par les acides et les alcalis.

Laissé pendant plusieurs jours au contact d'une dissolution ammoniacale, le nitrobenzaldéhyde se change en *trinitrohydrobenzamide*, $C^{42}H^{15}Az^5O^{12}$; en atomes,

$$C^{21}H^{15}Az^5O^6 = Az^2(C^7H^5AzO^2)^3;$$

corps insoluble dans l'eau et dans l'éther, à peine soluble dans l'alcool, dernier dissolvant qui le dédouble à chaud en nitrobenzaldéhyde et en ammoniaque. Cette décomposition est immédiate lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide au mélange (Bertagnini).

La *trinitrohydrobenzamide*, chauffée à 125-130° ou bouillie avec une lessive étendue de potasse, se transforme en un corps isomère, la *trinitroamarine* (Bertagnini).

La *trinitroamarine* est en petits cristaux, peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'éther et dans l'alcool, surtout à l'ébullition ; sa solution aqueuse est légèrement alcaline. Ses sels, qui sont peu solubles, ont une saveur très amère.

Le *chlorhydrate*, $C^{42}H^{15}Az^5O^{12}HCl$, cristallise en aiguilles insolubles dans l'eau.

La *nitrobenzylidène-aniline*, $C^{26}H^{10}Az^2O^4$, en atomes,

$$C^{13}H^{10}Az^2O^2 = C^6H^4(AzO^2)CH.AzC^6H^5,$$

s'obtient en faisant réagir directement l'aniline sur le métanitrobenzaldéhyde. Elle est en aiguilles fusibles à 61°, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique (Lazorenko).

La *nitrobenzylidène-nitraniline*, $C^{26}H^9Az^3O^8$, en atomes,

$$C^{13}H^9Az^3O^4 = C^6H^4(AzO^2).\ CH.Az(C^6H^4.Az^2O^2),$$

cristallise en aiguilles légèrement jaunes, fusibles à 114°.

3° *Para-nitrobenzaldéhyde*, en atomes,

$$C^7H^4(AzO^2)_{(4)}CHO_{(1)}.$$

Obtenu en attaquant l'essence d'amandes amères par une solution refroidie de salpêtre dans l'acide sulfurique, employé en léger excès (Friedlander, Henriques).

On a aussi conseillé de chauffer, pendant plusieurs heures, le chlorure para-nitrobenzylique, $C^{14}H^6(AzO^4)Cl$, avec 14 p. d'azotate de plomb, 60 p. d'eau et 10 p. d'acide azotique d'une densité de 1,30 ; on agite le produit de la réaction avec de l'éther, puis on l'isole de ce soluté éthéré au moyen du bisulfite de sodium (Fischer, Greiff).

Il est en prismes minces, fusibles à 160°, peu solubles dans l'eau et dans l'éther,

un peu mieux dans la benzine et dans l'acide acétique. Il est facilement attaqué par les agents réducteurs.

Il s'unit à l'ammoniaque pour former de l'hydrobenzamide nitrée; avec l'aniline, la diméthylaniline, etc. Il engendre avec le bisulfite de sodium un produit d'addition qui cristallise en lamelles brillantes, solubles dans l'eau (Fischer).

La *nitrobenzylidène-aniline*, $C^{26}H^{10}Az^{2}O^{4}$, en atomes,

$$C^{13}H^{10}Az^{2}O^{4} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CH.C^{6}H^{5},$$

a été obtenue par Fischer en chauffant à 100° l'aniline avec le para-nitrobenzaldéhyde. Elle cristallise dans l'éther en prismes fusibles à 93°.

Bromure de benzoyle.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^{5}BrO^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(HBr) \\ \text{Atom.} \ldots & C^{7}H^{5}BrO = C^{6}H^{5}.COBr. \end{cases}$$

Il a été obtenu par Liebig et Wœhler en attaquant par le brome l'essence d'amandes amères ; le mélange s'échauffe et dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique ; en le chauffant légèrement, on le débarrasse du brome en excès.

On l'obtient encore en traitant le chlorure de benzoyle par un bromure métallique.

Il est sous forme d'une masse de couleur brunâtre, devenant liquide à la température ordinaire. Son odeur est analogue à celle du chlorure, mais plus faible et quelque peu aromatique. A basse température, il peut cristalliser en lamelles, très facilement fusibles. Il fume légèrement à l'air, émet d'épaisses vapeur à chaud et brûle avec une flamme claire, fuligineuse.

L'eau le décompose lentement. Chauffé sous ce liquide, il y reste sous forme d'un liquide huileux, brunâtre; après une longue ébullition, il se transforme intégralement en acide bromhydrique et en acide benzoïque.

Il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, sans décomposition ; par évaporation lente, il se sépare de ces dissolutions sous forme d'une masse cristalline.

Dans l'attaque par le brome de l'essence d'amandes amères, il paraît se former une combinaison de cette dernière avec le bromure de benzoyle,

$$C^{28}H^{11}BrO^{4} = C^{14}H^{6}O^{2}(C^{14}H^{5}BrO^{2}),$$

composé qui s'obtient plus facilement et d'une façon directe par l'union des deux générateurs (Claisen). Il est sous forme de petits cristaux prismatiques, fusibles à 69-70°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, reproduisant les générateurs à l'ébullition.

ALDÉHYDE BENZYLIQUE BROMÉ

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{5}BrO^{2}$
{ Atom. . . . $C^{7}H^{5}BrO = C^{6}H^{4}Br\text{-}CHO$.

Syn. : *Bromobenzaldéhyde*.

Il en existe trois variétés qui ont été décrites par Jackson et White :

1° L'*aldéhyde ortho-bromobenzylique*, qui se prépare en chauffant, avec de l'eau et du nitrate de plomb, le bromure ortho-bromobenzylique.

Liquide facilement oxydable à l'air.

2° L'*aldéhyde méta-bromobenzylique*.

3° L'*aldéhyde para-bromobenzylique*, liquide bouillant à 57°.

IODURE DE BENZOYLE.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{5}IO^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(HI)$
{ Atom. . . . $C^{7}H^{5}IO = C^{6}H^{5}.COI$.

Il ne paraît pas susceptible de prendre naissance lorsqu'on attaque directement l'hydrure de benzoyle par l'iode ; mais on l'obtient facilement en chauffant le chlorure de benzoyle avec l'iodure de potassium. Il distille sous forme d'un liquide brun, qui se prend en masse cristalline également colorée en brun, par suite de la présence d'un peu d'acide.

A l'état de pureté, il est incolore, en cristaux tabulaires, facilement fusibles ; chaque fois que l'on répète cette dernière opération, il y a toujours un peu d'iode mis en liberté. Il se comporte, du reste, comme un chlorure acide sous l'influence des réactifs.

Jackson et White ont indiqué un véritable aldéhyde iodé, le *para-iodobenzaldéhyde*, $C^{14}H^{5}IO^{2}$, en atomes.

$$C^{6}H^{4}I.COH,$$

qui se prépare comme le dérivé bromé correspondant.

CYANURE DE BENZOYLE.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{5}(C^{2}Az)O^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{2}AzH)$.
{ Atom. . . . $C^{7}H^{5}O.CAz$.

L'hydrure de benzoyle dissout le cyanogène, mais à l'aide de la chaleur, on peut chasser tout le gaz, sans produire aucune réaction.

Liebig et Wœhler ont cependant obtenu le cyanure de benzoyle en distillant le chlorure avec le cyanure de mercure : il passe dans la cornue un liquide jaune d'or et il reste dans la cornue du chlorure mercurique.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, qui devient promptement jaune à

l'air ; son odeur est forte et pénétrante ; sa saveur est mordicante, douceâtre, avec un arrière-goût d'acide cyanhydrique ; ses vapeurs excitent le larmoiement.

Il est plus lourd que l'eau, véhicule qui le dédouble en acide benzoïque et en acide cyanhydrique ; la décomposition est surtout rapide à l'ébullition.

Il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse.

Suivant Strecker, il est susceptible de se prendre en une masse cristalline, après un lavage à l'eau, pour enlever la petite quantité de sublimé qu'il renferme.

Il est alors en larges cristaux tabulaires, fusibles à 31°, bouillant à 206-208°.

Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, il donne de l'essence d'amandes amères et un peu de benzoïne.

Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique concentré, à chaud, le cyanure de benzoyle ne donne que de l'acide benzoïque et du sel ammoniac. Le résultat est différent lorsqu'on enferme à froid le cyanure dans un tube avec 2 vol. 1/2 d'acide fumant ; il se dissout peu à peu et on finit par obtenir un soluté jaune que surmonte un dépôt de chlorure d'ammonium. Après 5 à 6 jours, on chauffe à 70°, on ouvre le tube, on étend le liquide de son volume d'eau et on agite avec de l'éther. Ce dernier abandonne à l'évaporation un acide fusible à 65-66°, l'*acide phénylglyoxylique*, $C^{16}H^6O^6$, en atomes

$$C^8H^6O^3 = C^6H^5.CO.CO^2H$$

corps qui se dédouble partiellement à la distillation en acide carbonique et en aldéhyde benzylique (Claisen) :

$$C^{16}H^6O^6 = C^2O^4 + C^{14}H^6O^2.$$

Dans la réaction précédente, il se forme en outre, en même temps que cet acide, une petite quantité d'un amide répondant à la formule

$$C^{16}H^7AzO^4,$$

corps fusible à 90-91°, légèrement amer, facilement soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme ; il se dissout également dans les dissolutions alcalines froides, sans dégagement d'ammoniaque, à moins qu'on n'élève la température, auquel cas il y a formation de phénylyoxalate.

Enfin, en chauffant à 140° le cyanure de benzoyle avec de l'acide acétique cristallisable saturé d'acide chlorhydrique, Hübner et Buchka ont obtenu un corps azoté qui fournit par les alcalis un acide cristallisable, fusible à 111°, l'*acide phénoxylique*, probablement isomérique avec le corps décrit par Claisen.

DÉRIVÉS CYANHYDRIQUES.

1°

CYANHYDRATE D'HYDRURE DE BENZOYLE

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^6O^2(C^2AzH)$
Atom. . . . $C^7H^6O.CAzH$.

Lorsqu'on fait agir le chlore humide sur de l'essence d'amandes amères brute, contenant par conséquent de l'acide cyanhydrique, le mélange s'échauffe et finit par se prendre en une masse cristalline, neutre, insoluble dans l'eau, qui a été décrite sous le nom de *benzoate d'hydrure de benzoyle* (Robiquet et Boutron-Charlard, Liebig et Pelouze). Laurent et Gerhardt ont proposé la formule $C^{44}H^{18}O^8$ et ont admis que l'acide cyanhydrique contribue à sa formation, bien qu'il ne contienne pas d'azote :

$$3C^{14}H^6O^2 + C^2AzH + H^2O^2 = AzH^3 + C^{44}H^{18}O^8$$

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à de l'eau distillée d'amandes amères et que l'on évapore le tout à une douce chaleur, il se dépose une huile jaunâtre, le cyanhydrate d'hydrure de benzoyle,

$$C^{14}H^6O^2.C^2AzH,$$

corps que l'on purifie par des lavages à l'eau et en l'abandonnant dans le vide, en présence de l'acide sulfurique (Wœlckel). Il est inaltérable à l'air, fort peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, neutre aux réactifs colorés ; sa densité est égale à 1,124 ; il se solidifie à 10° (Tiemann et Friedlander).

Il commence à s'altérer vers 100° et se scinde en ses générateurs à 170°. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en ammoniaque e en acide formobenzoylique :

$$C^{14}H^6O^2.C^2AzH + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{14}H^6O^2(C^2H^2O^4).$$

Sous l'influence d'un courant de chlore (Liebig), ou de l'acide sulfurique fumant, on obtient une combinaison analogue à la précédente,

$$C^{30}H^{13}AzO^4 = (C^{14}H^6O^2)^2C^2AzH,$$

que Rinin conseille de préparer ainsi qu'il suit :

On mélange l'essence, contenant de l'acide cyanhydrique, avec 4 ou 5 fois son volume d'acide chlorhydrique fumant, saturé à 8° ; on laisse reposer pendant deux heures, puis on agite pour mélanger les deux couches, en ayant soin de refroidir le ballon dans l'eau froide. Après 24 heures, en agitant de temps en temps, le tout se prend en une masse cristalline qu'on lave successivement à l'alcool et à l'eau.

Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau, l'éther et la benzine. Ils se dissolvent dans 8 à 9 p. d'alcool bouillant, mais par le refroidissement, la plus grande partie se dépose à l'état cristallisé.

Déposée lentement de sa dissolution alcoolique ou acétique, cette combinaison cristallise en prismes fusibles à 195°. Attaquée par l'acide chlorhydrique, à 120°, elle se dédouble en essence d'amandes amères, acide formobenzoylique et sel ammoniac. Sous l'influence des alcalis, à chaud, elle fournit de l'ammoniaque et les produits de décomposition de l'essence d'amandes amères par les alcalis, mais point de cyanure de potassium. Sa solution alcoolique, qui ne fournit point de benzoïne par la potasse, se dédouble nettement à 180° en hydrure de benzoyle et en amide formobenzoylique, par suite d'un simple phénomène d'hydratation :

$$(C^{14}H^{5}O^{2})^{2}C^{2}AzH + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{2}(C^{2}AzH.H^{2}O^{2}).$$

2°

BENZIMIDE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{46}H^{18}Az^{2}O^{4}$
{ Atom. . . . . $C^{23}H^{16}Az^{2}O^{2}$.

Syn. : *Hydrure de cyanobenzoyle.*

Lorsqu'on mélange l'hydrure de benzoyle avec le 1/4 de son volume d'acide cyanhydrique anhydre, puis que l'on chauffe le tout avec une solution concentrée de potasse caustique, il ne tarde pas à se déposer, par le refroidissement, des cristaux ordinairement blancs, caillebottés, qu'on lave à l'eau bouillante et que l'on purifie par l'alcool.

Ce corps, auquel Laurent donne le nom d'*hydrure de cyanobenzoyle*, se rencontre parfois dans les résidus de la rectification des essences brutes d'amandes amères, et, comme produit secondaire, dans la préparation de la benzoïne.

Il est insoluble dans l'eau, la potasse à froid, l'acide chlorhydrique, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'acide sulfurique le dissout avec une coloration verte, puis rouge. Chauffé avec de l'acide azotique et de l'alcool, il donne de l'ammoniaque et de l'éther éthylbenzoïque. A l'ébullition, l'acide chlorhydrique le transforme en sel ammoniac, hydrure de benzoyle et acide formique. Avec les bases énergiques, il donne de la benzine; avec la potasse humectée d'alcool, de l'ammoniaque et du cyanate de potassium.

Sous l'influence de l'ammoniaque, l'aldéhyde benzylique perd tout son oxygène et se convertit en *hydrobenzamide*, corps qui est susceptible d'éprouver une transformation isomérique pour se changer en *amarine.*

En outre, on a décrit diverses substances qui s'obtiennent directement avec l'ammoniaque et l'essence brute, mais la plupart d'entre elles dérivent de l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique.

1°

HYDROBENZAMIDE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{42}H^{18}Az^2$
{ Atom. . . . . $C^{21}H^{18}Az^2 = (C^6H^5\text{-}CH)^3Az^2$.

Syn. : *Hydrure d'azobenzoyle.*

L'hydrobenzamide prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'essence pure (Laurent); sur l'acétate benzylidénique, $C^{14}H^6(C^4H^4O^4)^2$ (Wicke); sur le chlorure benzoïque (Engelhardt). On l'obtient encore en chauffant avec de l'alcool la combinaison que forme le carbonate d'ammonium avec l'essence d'amandes amères (Müller).

Pour la préparer, on chauffe jusqu'à l'ébullition un mélange d'essence d'amandes amères pure et d'ammoniaque liquide, et on abandonne le tout à lui-même pendant 7 à 8 heures. Au bout de ce temps, le produit est ordinairement concrété en une masse cristalline qu'on lave rapidement avec un peu d'éther pour enlever l'essence qui l'imprègne, puis que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant (Laurent).

Suivant Erkmann, on obtient de gros cristaux lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange à volumes égaux d'essence, d'éther et d'une solution concentrée d'ammoniaque.

L'hydrobenzamide cristallise dans l'alcool sous forme d'octaèdres à base rhombe, incolores, inodores, insipides, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution alcoolique possède une saveur qui rappelle celle des pralines.

Elle fond à 116° (Laurent) en une huile épaisse qui, maintenue pendant quelque temps à 120-130°, se convertit en amarine. A la distillation, elle laisse un léger résidu de charbon, tandis qu'il passe dans le récipient une huile volatile odorante et de la lophine; chauffée pendant longtemps avec de l'alcool, elle reproduit ses générateurs, décomposition qui est beaucoup plus rapide sous l'influence des acides et des alcalis, car elle commence dès la température ordinaire; avec l'acide chlorhydrique, par exemple, il y a formation de sel ammoniac et d'aldéhyde benzoïque (Laurent).

Une dissolution bouillante de potasse la transforme en amarine. Fondue avec de la potasse caustique, elle dégage de l'hydrogène, des carbures d'hydrogène et de l'ammoniaque; la potasse se carbonate, il se forme de la lophine, un peu d'acide benzoïque (Rou), ainsi que d'autres produits dont la nature est mal connue, notamment une matière huileuse, de la benzostilbène et de la benzolone.

L'hydrobenzamide se combine directement avec deux molécules d'acide cyanhydrique anhydre pour former le composé

$$C^{42}H^{18}Az^2,2CyH.$$

Une solution éthérée, additionnée d'une molécule d'acide cyanhydrique, puis

traitée par l'acide chlorhydrique et finalement chauffée, contient alors un chlorhydrate qui a pour formule

$$C^{30}H^{14}Az^2O^2,HCl.$$

Saturée à froid de gaz chlorhydrique sec, l'hydrobenzamide donne à la distillation divers produits qui ont été étudiés par Erkmann et Kühn, notamment du benzonitryle et du chlorure benzoïque. L'un d'eux est insoluble dans l'alcool, soluble dans l'alcool éthéré, qui l'abandonne en petits cristaux fusibles à 205°, bouillant au-dessus de 290°, isomères avec la lophine et répondant par conséquent à la formule $C^{42}H^{16}Az^2$; un autre, qui est soluble dans l'alcool, est constitué par un mélange de chlorhydrate de lophine et d'un produit huileux, jaune, qui est le chlorhydrate d'une base cristallisée, $C^{42}H^{20}Az^2$, fusible vers 200°; un troisième est le chlorhydrate d'une base amorphe, $C^{28}H^{12}Az^2$, fusible à 220°, donnant avec le chlorure platinique un chloroplatinate qui retient deux molécules d'eau (Erkmann).

Kühn a confirmé les résultats qui précèdent. Il a en outre trouvé, parmi les produits de la réaction, une base isomère de la lophine et une seconde base de la formule $H^{42}H^{20}Az^2$.

L'hydrobenzamide s'unit directement à une molécule de chlore pour former un corps jaune, liquide,

$$C^{42}H^{18}Az^2Cl^2,$$

que l'eau dédouble en chlorure d'ammonium, acide chlorhydrique, benzonitryle, essence d'amandes amères (Müller). A 180°, il se dégage de l'acide chlorhydrique, tandis qu'il distille de l'hydrobenzamide chlorée, $C^{42}H^{17}Az^2Cl$, liquide huileux, insoluble dans l'eau, d'une odeur irritante, bouillant à 186°, donnant avec l'acide azotique un dérivé nitré; avec le mélange nitrosulfurique, du benzonitryle. Il reste dans la cornue un résidu solide que l'on épuise successivement par l'eau bouillante, l'éther et l'alcool.

La portion soluble dans l'eau bouillante est un chlorhydrate cristallin qui a pour formule

$$C^{56}H^{23}ClAz^2.HCl.$$

Il renferme en outre une molécule d'eau qu'il perd à 100°. Traité par les alcalis, ce sel fournit une base, $C^{56}H^{28}Az^2$, qui cristallise en aiguilles rayonnées.

L'éther fournit à l'évaporation des cristaux insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, inattaquables par l'acide chlorhydrique, volatils sans décomposition vers 300°, ayant pour formule $C^{56}H^{21}Az$.

Enfin, le produit qui n'est soluble ni dans l'eau bouillante, ni dans l'éther, cède à l'alcool un chlorhydrate cristallisé,

$$H^{46}H^{23}Az^3,HCl,$$

dont la base, isolée par l'ammoniaque, est insoluble dans l'eau.

Traité par l'éther anhydre, le chlorure d'hydrobenzamide se détruit avec dépôt de sel ammoniac, production d'aldéhyde benzoïque, de benzonitryle, et d'un isomère de l'hydrobenzamide chlorée, facilement décomposable par l'eau avec formation d'aldéhyde benzylique et de benzonitryle.

Chauffée à 80-100°, avec un peu plus de deux molécules d'éther éthyliodhy-

drique, l'hydrobenzamide se colore en brun, donne une masse térébenthineuse, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, ayant pour formule

$$C^{42}H^{18}Az^{2}(C^{4}H^{5}I)^{2}.$$

Sous l'influence de l'oxyde d'argent, sa solution alcoolique abandonne à l'évaporation une masse visqueuse, alcaline, qui paraît répondre à la formule $C^{50}H^{28}Az^{2}O^{4}$ (Borodin).

2°

AMARINE.

Formules { Équiv. . . . $C^{42}H^{18}Az^{2}$
Atom . . . . $C^{21}H^{18}Az^{2} = \left.\begin{matrix} C^{6}H^{5}.C.AzH \\ C^{6}H^{5}.C.AzH \end{matrix}\right\} CH^{2}.C^{6}H^{5}.$

Syn. : *Benzoline — Hydrure d'azobenzoyline — Tritoluylène-diamine.*

Ce corps, qui est isomérique avec l'hydrobenzamide, se forme lorsque l'on chauffe cette dernière substance à 120-130° (Bertagnini), ou lorsqu'on la fait bouillir pendant plusieurs heures avec une lessive de soude (Fownes); il prend aussi naissance, en même temps que la lophine, lorsqu'on chauffe au bain d'huile, à 180-200°, le sulfite de benzylammonium desséché, avec 3 ou 4 fois son poids d'hydrate de chaux bien sec (Gössmann). En faisant réagir à 100° l'aldéhyde benzylique sur la toluène-diamine, Schiff a obtenu un corps cristallin qui, chauffé à 150° pendant un jour, se transforme en amarine.

Laurent propose de préparer l'amarine ainsi qu'il suit : on sursature avec de l'ammoniaque gazeuse une solution alcoolique d'aldéhyde benzilique; après deux ou trois jours de repos, il se dépose une masse cristalline que l'on fait bouillir avec de l'eau pour enlever la plus grande partie de l'alcool, puis on sature avec de l'acide chlorhydrique la liqueur encore très chaude; il reste en dissolution du chlorhydrate d'amarine. En décantant immédiatement la dissolution et en la neutralisant par l'ammoniaque, il se fait peu à peu un dépôt cristallin d'amarine, que l'on reprend par de l'alcool bouillant, additionné d'acide chlorhydrique. Pendant que la dissolution est bouillante, on la neutralise par l'ammoniaque, et, par le refroidissement, il se dépose de belles aiguilles d'amarine tout à fait pures.

L'amarine est une substance cristalline, à peine amère, bleuissant le papier de tournesol humide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle se dépose de sa solution alcoolique sous forme d'aiguilles à 6 pans, dont les bases sont remplacées par 2 ou 4 facettes, qui conduisent à l'octaèdre rectangulaire. Ces cristaux, qui sont électriques par le frottement, sont très vénéneux.

Lorsqu'on la chauffe graduellement, elle fond et se prend par le redroidissement en masse radiée. A une température plus élevée, elle se volatilise en ne laissant qu'un faible résidu. Pendant cette distillation, il se dégage de l'ammoniaque et il se condense dans le récipient une huile très volatile, qui possède l'odeur de la benzine, tandis qu'une matière cristalline vient se sublimer dans le col de la cornue, probablement de la lophine.

Bouillie avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium dissous dans l'eau, elle fournit à la distillation de la lophine et une grande quantité d'acide benzoïque.

Chauffée pendant plusieurs heures, à 80-100°, avec de l'iodure d'éthyle, elle cède à l'alcool une matière jaune qui se dépose par évaporation en aiguilles soyeuses : c'est de l'iodhydrate d'ammonium; l'eau mère abandonne, en dernier lieu, de l'iodhydrate de diéthyl-amarine,

$$2C^4H^4(C^{42}H^{18}Az^2)HI,$$

sous forme de prismes rhomboïdaux, fusibles à 110-115°, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Avec l'iodure de méthyle et l'amarine en solution éthérée, on obtient l'iodhydrate de méthylamarine,

$$C^2H^2(C^{42}H^{18}Az^2)H,$$

corps cristallin, peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool; la potasse alcoolique en sépare de la méthylamarine, fusible à 172-174°.

Lorsqu'on chauffe l'amarine avec l'iodure de méthyle, il se forme de l'iodhydrate de diméthylamarine,

$$2C^2H^2(C^{42}H^{18}Az^2)HI,$$

qui cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 246°, peu solubles dans l'eau, à peine dans l'éther. L'ammoniaque ne l'attaque pas, mais la potasse alcoolique met en liberté la diméthylamarine; celle-ci cristallise dans l'alcool en gros prismes fusibles à 146° (Claus, Elbs); la plupart de ses sels sont peu solubles dans l'eau.

La *dibenzylamarine*,

$$2C^{14}H^6(C^{42}H^{18}Az^2),$$

prend naissance à l'état de chlorhydrate lorsque l'on fait bouillir l'amarine avec une solution alcoolique de chlorure de benzoyle.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles fines, fusibles à 139-140°; son chlorhydrate, qui cristallise en aiguilles fusibles à 197-199°, est décomposé par l'ammoniaque (Claus, Elbs).

Dissoute dans une dissolution alcoolique de potasse caustique, l'amarine absorbe lentement l'oxygène de l'air, phénomène qui est accompagné de phosphorescence, avec production d'ammoniaque et d'une base cristallisable, fusible à 264° (Radziszewski).

Les sels d'amarine, sauf l'acétate, sont peu solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate*, $C^{42}H^{18}Az^2.HCl$, est en aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau bouillante.

Le chloroplatinate, $C^{42}H^{18}Az^2HCl.PtCl^2$, qui s'obtient en traitant une dissolution alcoolique bouillante du sel précédent par le chlorure platinique, se dépose par le refroidissement sous forme de petites aiguilles jaunes.

L'*azotate*, $C^{42}H^{18}Az^2.AzHO^6$, s'obtient en versant sur l'amarine de l'eau bouillante additionnée d'acide nitrique : le soluté dépose par refroidissement de petits prismes microscopiques (Fownes).

Le *sulfate*, $C^{42}H^{18}Az^{2}S^{2}O^{8} + 7HO$, cristallise, dans un milieu acide, en prismes incolores qui ressemblent à de l'acide oxalique (Groth).

L'*acétate* est sous forme d'une masse gommeuse, gluante, fort soluble dans l'eau.

Le *perchromate* est un précipité jaune, à peine soluble dans l'eau (Fischer, Troschke).

En traitant l'amarine par le nitrate d'argent et en additionnant la solution d'ammoniaque, on obtient l'*amarine argentique*.

Ce corps est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'ammoniaque. Chauffé avec précaution, il laisse de l'argent pur et il se sublime de la lophine en quantité presque théorique.

Chauffé à 100° avec du bromure de benzyle, il donne de la *benzylamarine*, $C^{14}H^{6}(C^{42}H^{18}Az^{2})$, sous forme d'un corps résineux qui n'a pas été obtenu à l'état cristallisé. Le chloroplatinate est jaune d'or; le chromate. en cristaux orangés qui s'oxydent aussi facilement que l'amarine elle-même.

La *nitramarine*, $C^{42}H^{15}(AzO^{4})Az^{2}$, est une modification isomérique de l'hydrobenzamide nitrée. Pour l'obtenir, il suffit de chauffer cette dernière substance avec une lessive diluée de potasse caustique (Bertagnini). On dissout le produit brun dans l'alcool additionné d'un peu d'éther : en versant le soluté dans l'acide chlorhydrique, il se dépose immédiatement de petites aiguilles blanches, brillantes, que l'on purifie par des lavages à l'alcool tiède, puis que l'on dissout dans l'alcool ammoniacal; celui-ci étant évaporé, on lave le résidu à l'eau, pour enlever le chlorure d'ammonium, et on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

La nitramarine se présente sous la forme de petits mamelons blancs, fusibles en partie dans l'eau bouillante, qui en dissout assez pour prendre une réaction alcaline. Elle est soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, mieux encore dans un mélange de ces deux véhicules. Sa solution alcoolique, qui précipite par les chlorures mercurique et platinique, est amère, comme la plupart de ses sels; ceux-ci sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le *chlorhydrate* s'obtient en ajoutant de l'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de nitramarine; il est sous forme de petites aiguilles brillantes.

Le *nitrate*, plus soluble dans l'alcool que le précédent, cristallise en fines aiguilles.

Dans le but de prouver que l'amarine est une base *imidée*, Borodin l'a transformée en un dérivé nitrosé[1].

La *nitroso-amarine*, $C^{42}H^{17}(AzO^{2})Az^{2}$, s'obtient en ajoutant à une solution acétique très concentrée d'azotite de potassium une dissolution concentrée et bouillante d'un sel d'amarine, également additionnée d'acide acétique. Il s'établit une vive réaction, avec dégagement d'azote et de nitrite d'éthyle, puis il se fait un dépôt de lamelles rhombiques, denses et brillantes. Après quelques heures, on recueille les cristaux, on les lave à l'eau chaude et on les fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

La nitroso-amarine est insoluble dans l'eau; l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, les hydrocarbures la dissolvent facilement, surtout à chaud.

1. Bull. Soc. Ch., t, XXV, 218.

Elle exige pour se dissoudre 30 p. d'alcool bouillant, 280 p. à 20°, 140 p. d'éther à 20°.

Chauffée à 150°, elle s'agglutine, brunit, se décompose sans se volatiliser, avec production d'azote, de bioxyde d'azote, de lophine et d'un liquide à odeur d'essence d'amandes amères. La potasse alcoolique agit d'une manière analogue. L'ammoniaque alcoolique l'attaque à peine, tandis que les acides, en présence de l'alcool, la décomposent en régénérant de l'amarine.

Par l'action directe de l'acide nitreux sur l'amarine, on n'obtient pas de composé nitrosé, mais un corps azoté très complexe, qui a été signalé par Borodin.

3°

LOPHINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{42}H^{16}Az^2 = (C^{12}H^4)^3(C^6H^4Az^2)$
Formules { Atom. . . . . $C^{21}H^{16}Az^2 = C^3H(C^6H^5)^3Az^2$.

Syn. : *Pyrobenzoline — Glyoxaline triphénylique.*

Elle a été découverte en 1844 par Laurent dans les produits de la distillation sèche de l'hydrobenzamide.

Elle prend encore naissance :

Dans la distillation sèche de l'amarine (Fownes), ou en oxydant ce corps à l'ébullition avec de l'acide chromique, en présence de l'acide acétique (Fischer, Troschke);

Lorsqu'on chauffe, avec 3 ou 4 fois son poids de chaux, le sulfite de benzoylammonium (Gössmann);

En distillant le chlorhydrate d'hydrobenzamide (Ekmann et Kühn), ou les di et tribenzylamines (Brünner);

Par la réduction de la cyaphénine au moyen de la poudre de zinc, en solution acétique (Radziszewski);

En dissolvant dans de l'alcool, saturé d'ammoniaque, un mélange de benzyle et d'aldéhyde benzylique : par le refroidissement, il se dépose de la lophine tout à fait pure (Radziszewski).

On la prépare ordinairement par le procédé de Laurent.

A cet effet, on soumet l'hydrobenzamide à l'action de la chaleur, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène, ainsi qu'un produit liquide contenant du toluène, du stilbène, du benzonitryle. Il reste dans la cornue de la lophine qui peut passer à la distillation, si l'on porte la température au-dessus de 300°. Mais il est préférable de broyer le produit dans un mortier, de le laver à l'éther bouillant, puis de le dissoudre dans l'alcool bouillant, auquel on ajoute de petits fragments de potasse caustique, jusqu'à dissolution complète. Par le refroidissement, la lophine se dépose en fines aiguilles, groupées en aigrettes, que l'on purifie par un lavage à l'alcool.

Après un lavage à l'éther, Radziszewski conseille de dissoudre le résidu dans l'acide acétique, d'ajouter de l'eau et de faire cristalliser le précipité dans l'alcool.

La lophine est incolore, inodore, sans saveur, fusible à 260° (Laurent), à 275°

(Radziszewski) ; on peut la distiller à une haute température sans la décomposer. Elle est insoluble dans l'eau, même bouillante, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, dernier véhicule qui n'en dissout guère plus de $\frac{1}{300}$ de son poids, à 20-21°, tandis que 100 p. d'alcool absolu en prennent 0,88 à cette température, et jusqu'à 2,72 à l'ébullition (Ekmann); ses meilleurs dissolvants sont l'acide acétique et une dissolution alcoolique de potasse caustique.

Bien qu'elle soit très stable, elle donne lieu, en présence des alcalis, à une phosphorescence qui semble être l'indice d'une lente oxydation. Avec une solution de 100 p. de lophine dans 300 p. d'alcool potassé, la lumière est d'une intensité extraordinaire, surtout si l'on agite et si l'on chauffe le liquide ; le maximum d'intensité a lieu vers 65°, mais la lumière disparaît subitement dès que l'alcool entre en ébullition. Toutefois, la lophine sèche n'est pas phosphorescente, pas plus que ses solutions éthérées ou alcooliques : la présence des alcalis, ainsi que celle de l'eau, est nécessaire pour que le phénomène se manifeste, phénomène qui est accompagné d'un dégagement d'ammoniaque et d'un peu d'essence d'amandes amères, sans doute d'après l'équation suivante :

$$C^{42}H^{16}Az^{2} + 4H^{2}O^{3} + 2O^{2} = 3C^{14}H^{6}O^{2} + 2AzH^{3}.$$

L'amarine est également phosphorescente dans les mêmes conditions, comme on l'a vu, mais à un moindre degré ; il en est de même de l'hydrobenzamide, qui ne luit que très peu, et même passagèrement, dans une solution alcoolique alcaline (Radziszewski).

La lophine est un corps incomplet, car elle s'unit directement au brome pour donner un dérivé d'addition, qui cristallise dans l'éther en beaux prismes jaunes, à base rectangulaire. Avec l'acide azotique concentré, on peut obtenir successivement deux dérivés nitrés :

1° La *dinitrolophine*,

$$C^{42}H^{14}(AzO^{4})^{2}Az^{2},$$

corps fusible à 100°, qui prend naissance au contact de l'acide nitrique très concentré (Ekmann).

2° La *trinitrolophine*,

$$C^{42}H^{13}(AzO^{4})^{2}Az^{2},$$

corps cristallisé, jaune orangé, pulvérulent, qui se forme de la même manière, mais à l'ébullition (Laurent).

Suivant Gössmann et Atkinson, la lophine ne donne que de l'iodhydrate de lophine avec l'iodure d'éthyle. D'après Kühn, vers 60° et après 60 heures d'action, ou mieux encore à 100°, il se forme en outre de l'*iodure de diéthyl-lophinium*,

$$2C^{4}H^{4}(C^{42}H^{16}Az)HI,$$

qui cristallise en tablettes incolores, microscopiques, fusibles à 234°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'azotate d'argent est sans action sur ce dérivé, mais l'oxyde d'argent met la base en liberté.

La diéthyl-lophine libre n'a pas été obtenue à l'état cristallisé ; elle donne avec le chlorure d'or des aiguilles d'un jaune citron.

La lophine jouit de propriétés alcalines très faibles. Elle se combine cependans aux acides pour former des sels cristallisables, insolubles dans l'eau, soublet dans l'alcool, mais qui perdent peu à peu leur acide par des cristallisations répétées.

Le *chlorhydrate*, $C^{42}H^{16}Az^2HCl + H^2O^2$, s'obtient au moyen de l'alcool bouillant et de l'acide chlorhydrique. Il se dépose sous forme d'aiguilles transparentes, qui deviennent bientôt opaques, presque insolubles dans l'eau (Laurent).

Le *chloroplatinate*, $C^{42}H^{16}Az^2HCl.PtCl^2 + H^2O^2$, se prépare en faisant dissoudre séparément dans l'alcool bouillant de la lophine et du chlorure platinique ; en mélangeant les deux solutés, on voit se déposer rapidement un sel orangé, qui cristallise en lames allongées.

Le *nitrate*, $C^{42}H^{28}Az^2.AzHO^6 + H^2O^2$, est en paillettes fines, légères, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Le *sulfate neutre* est en petites aiguilles allongées, brillantes, qui perdent aisément une partie de leur acide par des cristallisations répétées.

Le *composé argentique*, $C^{42}H^{16}Az^2.AzAgO^6$, s'obtient sous forme de cristaux aiguillés, lorsque l'on ajoute dans une solution alcoolique de lophine, saturée à chaud, une dissolution alcoolique de nitrate d'argent.

Enfin, à la lophine correspond un dérivé sulfoné,

$$C^{42}H^{16}Az^2(S^2O^6),$$

qui se forme lorsqu'on le chauffe pendant longtemps avec 5 parties d'acide sulfurique, à une température de 160-170°. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, inaltérable par l'acide chlorhydrique concentré. Au contact de l'amalgame de sodium, il régénère de la lophine (Fischer et Troschke).

Récemment, Robinson et Japp ont préparé un corps qu'ils nomment *paroxylophine*, en chauffant sous pression une molécule de benzyle avec une molécule de para-oxybenzaldéhyde et d'ammoniaque aqueuse concentrée. Ce corps, qui a pour formule $C^{42}H^{16}Az^2O^2$, donne par réduction, avec la poudre de zinc, de la lophine à peu près pure. Les auteurs concluent de leurs expériences que la lophine est de l'anhydrobenzoyl-diamido-stilbène et proposent la formule atomique suivante :

$$C^{21}H^{16}Az^2 = \left\{ \begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}AzH \\ C^6H^5\text{-}C\text{-}AzH \end{matrix} \right. \gtrless C\text{-}C^6H^5.$$

Dans un travail récent, Radziszewski a considéré cette base comme une *glyoxaline triphénylique :*

$$3C^{14}H^6O^2 + C^4H^4Az^2 = 3H^2O^2 + C^{42}H^{16}Az^2.$$

Kühn a signalé un isomère de la lophine, obtenu en chauffant à 250° de l'hydrobenzamide, saturé d'acide chlorhydrique gazeux. On lave le produit de la réaction avec de l'alcool froid, puis on fait cristalliser le résidu dans un mélange d'alcool et de chloroforme ; la lophine cristallise d'abord, puis son isomère ensuite. Ce dernier est en aiguilles qui fondent à 170°, solubles dans l'alcool bouillant.

AZOBENZOYLIDE.

Ce corps, fort peu connu, a été obtenu par Laurent en abandonnant à lui-même, pendant trois semaines, un mélange d'essence d'amandes amères et d'ammoniaque. En lavant à l'éther la masse cristalline formée, il reste des cristaux microscopiques, à peine solubles dans l'éther et dans l'alcool. Leur formule, $C^{84}H^{33}Az^{5}$, est incertaine.

DIBENZOYLIMIDE.

En cherchant à préparer l'hydrobenzamide, Robson a trouvé une substance particulière, à laquelle il a donné le nom de *dibenzoylimide*, accompagnée d'hydrure de cyanobenzoyle, provenant évidemment de l'acide cyanhydrique contenu dans l'essence d'amandes amères.

Lorsqu'on fait passer dans l'essence brute, dissoute dans l'alcool, un courant de gaz ammoniac, il se fait un précipité formé d'une matière résinoïde et d'une matière grenue, cette dernière n'étant autre chose que de l'hydrure de cyanobenzoyle ; on traite ce mélange par l'alcool bouillant, lequel s'empare de la matière résinoïde ; on fait bouillir celle-ci avec une solution concentrée de potasse pour changer en amarine l'hydrobenzamide qu'elle peut contenir, puis on traite le produit, à plusieurs reprises, par de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, pour enlever l'amarine ; enfin, on fait bouillir le résidu résineux dans l'alcool : il s'y dissout et se dépose par le refroidissement sous forme d'une poudre jaunâtre formée de petits cristaux brillants et plumeux. En adoptant la formule $C^{28}H^{13}AzO^{2}$, on est conduit à l'équation suivante pour exprimer leur mode de formation :

$$2C^{14}H^{6}O^{2} + AzH^{3} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{13}AzO^{2}.$$

L'acide chlorhydrique est sans action sur la benzoylimide, à moins que l'ébullition ne soit prolongée pendant longtemps. L'acide sulfurique la dissout en prenant une belle coloration rouge; avec l'acide nitrique, surtout à chaud, et à la suite d'une action prolongée, il semble se former des composés nitrés.

Tandis que la potasse aqueuse n'a pas d'action sur elle, même à chaud, la potasse alcoolique la décompose peu à peu avec régénération d'ammoniaque et d'essence d'amandes amères ; toutefois, ce dédoublement ne s'effectue qu'avec lenteur, car il exige plusieurs jours d'ébullition pour être complet.

Chauffé avec de la potasse caustique, la dibenzoylimide perd son azote et fournit des cristaux insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

DÉRIVÉS CYAN-AMMONIACAUX.

D'après Laurent et Gerhardt, lorsqu'on sature de gaz ammoniac sec à 100° de l'essence brute d'amandes amères, et que l'on dissout le produit de la réaction dans un mélange éthéro-alcoolique, il se dépose à l'évaporation lente une masse cristalline, qui augmente pendant 3 ou 4 jours. Le liquide étant décanté, on traite

les cristaux par l'alcool bouillant : il se dépose par le refroidissement une poudre blanche, qui a été décrite par Laurent sous le nom d'*azotide benzoylique*, poudre presque insoluble à froid dans le dissolvant, tandis que celui-ci donne à l'évaporation lente de petites aiguilles de *benzhydramide*, ainsi que quelques gouttelettes huileuses. Les cristaux, lavés rapidement à l'éther alcoolisé, sont purifiés par cristallisation dans l'alcool bouillant.

1°

BENZOYLAZOTIDE

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{12}Az^{2}$
Atom. . . . . $C^{15}H^{12}Az^{2} = C^{6}H^{5}.CH.Az.CH(C^{6}H^{5})CAz.$

Syn. : *Hydrure de cyanobenzoyle-β — Hydrocyanobenzide.*

Ce dérivé azoté peut être représenté par les éléments de l'aldéhyde benzylique, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque, moins les éléments de l'eau :

$$2C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}AzH + AzH^{3} - 2H^{2}O^{2} = C^{30}H^{12}Az^{2}.$$

Il est à peine soluble à chaud dans l'alcool, insoluble dans l'éther; bouilli dans ce liquide, il se dépose bientôt sous la forme d'une poudre blanche qui se présente sous le microscope comme un assemblage de cristaux prismatiques. Lorsqu'on le chauffe graduellement, il fond et se prend partiellement par le refroidissement en prismes obliques, tandis que la plus grande partie se concrète en une masse vitreuse. L'acide chlorhydrique l'attaque lentement, avec dégagement d'acide cyanhydrique.

Le benzoylazotide a été formé synthétiquement par Beilstein et Reinecke en attaquant l'hydrobenzamide par l'acide chlorhydrique et l'acide cyanhydrique, ou encore en traitant l'essence d'amandes amères par le nitryle phénylamido-acétique (Ploehl) :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{16}H^{8}Az^{2} = C^{30}H^{12}Az^{2} + H^{2}O^{2}.$$

On le prépare généralement ainsi qu'il suit : dans une dissolution alcoolique d'hydrobenzamide, on fait passer lentement un courant d'acide cyanhydrique : il se dépose bientôt en petits cristaux insolubles dans l'eau, solubles dans 3 à 400 parties d'alcool bouillant.

2°

BENZHYDRAMIDE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{44}H^{18}Az^{2}O^{2}$
Atom. . . . . $C^{22}H^{16}Az^{2}O.$

Syn. : *Hydrure de cyanobenzoyle-α.*

Ce corps, qui prend naissance en même temps que le précédent, résulte de l'union de trois molécules d'aldéhyde benzylique avec l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique, moins deux molécules d'eau :

$$3C^{14}H^{6}O^{2} + AzH^{3} + C^{2}AzH = C^{44}H^{18}Az^{2}O^{2} + 2H^{2}O^{2}.$$

Il est en petites aiguilles microscopiques à quatre faces, terminées par des facettes qui se coupent à angles obtus. Il fond facilement et se prend en masse amorphe par le refroidissement; à une température plus élevée, il dégage de l'acide cyanhydrique, ainsi qu'un produit huileux, qui vient cristalliser dans le col de la cornue.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther.

Les acides étendus ne l'attaquent pas à froid ; bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en acide cyanhydrique, essence d'amandes amères et sel ammoniac.

Il paraît se former lorsqu'on abandonne à elle-même une dissolution alcoolique d'aldéhyde benzylique et de cyanhydrate d'ammoniaque.

3°

HYDROBENZAMIDE CYANHYDRIQUE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{46}H^{20}Az^{4} = C^{42}H^{18}Az^{2}(2C^{2}AzH)$
Atom. . . . . . . $C^{23}H^{20}Az^{4} = C^{21}H^{18}Az^{2}(2CAzH)$.

Ce produit d'addition a été obtenu par Plochl en ajoutant de l'hydrobenzamide dans de l'acide cyanhydrique refroidi.

C'est une masse cristalline jaune, fusible à 55°, insoluble dans l'eau pure, légèrement soluble dans l'acide cyanhydrique étendu, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Traité par l'acide chlorhydrique, il se dédouble d'abord en essence d'amandes amères et en nitryle phénylamidoacétique, puis en acide phénylamidoacétique :

$$C^{42}H^{18}Az^{2}(2C^{2}AzH) + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{16}H^{8}Az^{2}.$$

Il joue le rôle d'une base, car il est susceptible de former des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate*, $C^{46}H^{20}Az^{4}.2HCl$, s'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthérée. L'eau le dédouble en ses générateurs, puis en essence d'amandes amères et en nitryle phénylamidoacétique.

Lorsqu'on attaque une solution éthérée d'hydrobenzamide par une molécule d'acide cyanhydrique anhydre, puis que l'on fait passer dans le soluté de l'acide chlorhydrique gazeux et que l'on fait ensuite bouillir le précipité formé avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient le chlorhydrate d'un corps qui répond à la formule $C^{30}H^{16}Az^{2}O^{4}$:

$$C^{42}H^{18}Az^{2} + C^{2}AzH + 3H^{2}O^{2} = C^{30}H^{16}Az^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{2} + AzH^{3}.$$

Décomposé par l'ammoniaque, ce chlorhydrate fournit un acide qui cristallise en aiguilles fusibles à 120°, à peine solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool. Il perd de l'eau à 100° et se transforme en un anhydride, $C^{30}H^{14}Az^{2}O^{2}$, qui fond à 164° et qui peut être sublimé sans décomposition (Plochl).

4°

AZOBENZOYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{44}H^{16}Az^{2}(C^{42}H^{18}Az^{2})$ (Laurent)
Atom. . . . . . . $C^{22}H^{16}Az^{2}(C^{21}H^{18}Az^{2})$.

Ce corps, auquel Limprich et Muller donnent pour formule $C^{66}H^{25}Az^{3}$, se prépare en laissant pendant un mois de l'essence d'amandes amères brute au contact de son volume d'ammoniaque concentrée. On traite le produit formé par l'éther bouillant, qui enlève surtout de l'hydrobenzamide; il reste comme résidu un mélange de benzoylazotide et d'azobenzoyle, que l'on sépare par l'alcool. Muller traite le produit formé par l'éther froid et précipite le soluté par l'alcool.

D'après Beilstein et Reinecke, la réaction est la suivante :

$$3C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}AzH^{2} + AzH^{3} = C^{44}H^{16}Az^{2} + 3H^{2}O^{2}.$$

Quoi qu'il en soit de la nature de ce corps, c'est une poudre cristalline, blanche, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool froid, mais soluble dans l'éther et dans 100 p. d'alcool bouillant. Il absorbe lentement l'acide chlorhydrique sec; bouilli avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en acide cyanhydrique, acide carbonique, amarine, aldéhyde benzylique et une base de la formule $C^{28}H^{16}Az^{2}$:

$$3C^{44}H^{18}Az^{2} + 6H^{2}O^{2} = 2C^{2}AzH + C^{42}H^{18}Az^{2} + C^{2}O^{4} + 4C^{14}H^{6}O^{2} + C^{28}H^{16}Az^{2}.$$

La base $C^{28}H^{16}Az^{2}$, qui reste dans le mélange précédent à l'état de chlorhydrate, cristallise en lamelles fusibles à 122°. Son chlorhydrate, $C^{28}H^{16}Az^{2}.2HCl$, est en aiguilles fines, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'eau, surtout à chaud (Limpricht et Müller).

Le chloroplatinate a pour formule $C^{28}H^{16}Az^{2}.2HClPt^{2}Cl^{4}$; le sulfate, $C^{28}H^{16}Az^{2}.S^{2}H^{2}O^{8}$.

5°

AMARONE

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{11}Az$
Atom. . . . . $C^{15}H^{11}Az$.

Obtenue par Laurent, en même temps que la lophine, dans la distillation sèche du benzoylazotide.

On lave le produit à l'éther, on le chauffe ensuite avec de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever la lophine et on le fait cristalliser dans la ligroïne.

Aiguilles fines, fusibles à 233°, insolubles dans l'eau, légèrement solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. La potasse alcoolique est sans action sur elles, même à l'ébullition.

DÉRIVÉS SULFURÉS.

Sous l'influence de l'acide sulfhydrique, l'aldéhyde benzylique perd tout son oxygène, qui est remplacé par du soufre, et se transforme en *thiobenzaldéhyde*.

Par l'action simultanée de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque, il se forme de la *thiobenzaldine*.

Enfin, avec l'ammoniaque et le sulfure de carbone, on obtient un dérivé qui répond à la formule $C^{30}H^{14}Az^2S^4$.

THIOBENZALDÉHYDE

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{14}H^6S^2$
Atom. . . . . . . $C^7H^6S = C^6H^5\text{-}CHS$

Syn. : *Hydrure de sulfobenzoyle.*

Ce corps paraît exister sous trois modifications isomériques α, β, γ.

1° *Modification α.*

Obtenue par Laurent en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution alcoolique d'essence d'amandes amères ; elle prend encore naissance par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'hydrobenzamide (Cahours).

Pour la préparer, on dissout 50 grammes d'essence pure dans 400 centimètres cubes d'alcool absolu et on fait passer dans le soluté du gaz sulfhydrique. Il se forme un précipité que l'on fait bouillir avec de l'alcool, on le lave avec une lessive de soude, on le dissout ensuite dans le chloroforme ou la benzine et on précipite le soluté par l'alcool ou par l'éther.

Lorsqu'on fait passer le gaz sulfhydrique en excès dans une dissolution alcoolique d'hydrobenzamide, le liquide se trouble et la décomposition est bientôt complète, sans qu'il y ait dépôt de soufre. En abandonnant le tout au repos, on obtient, d'une part, un liquide limpide, qui renferme du sulfhydrate d'ammoniaque, et de l'autre, un dépôt abondant qu'il suffit de laver à l'alcool pour l'avoir tout à fait pur.

C'est une poudre blanche, farineuse, amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, communiquant aux doigts une odeur d'ail persistante. Elle se liquéfie au contact de l'éther et devient transparente, mais reprend l'état solide par l'addition de quelques gouttes d'alcool.

Elle se ramollit vers 83-85° (Klinger). Soumise à la distillation sèche, elle se dédouble en sulfure de carbone, stilbène et thionessale :

$$8C^{14}H^6S^2 = 2C^2S^4 + 3H^2S^2 + 2C^{28}H^{12} + C^{52}H^{18}S^2.$$

D'après Fleischer, le thionessale, corps qui cristallise en longues aiguilles, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 178-180°, aurait pour composition $C^{56}H^{20}S^2$, formule qui semble confirmée par les recherches de Dorn, ce chimiste l'ayant converti en *oxylépidène*, $C^{56}H^{20}O^4$.

Le thiobenzaldéhyde est attaqué par l'acide chlorhydrique, qui en dégage un peu d'acide sulfhydrique; l'acide nitrique le décompose à chaud en aldéhyde benzylique ou acide benzoïque et en acide sulfurique. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose lentement.

Chauffé avec du cuivre, il donne du sulfure de cuivre et du stilbène (Klinger) :

$$2C^{14}H^6S^2 + 2Cu = 2CuS^2 + C^{28}H^{12}.$$

2° *Modification* β.

En dissolvant à chaud dans de la benzine, contenant un peu d'iode, le thiobenzaldéhyde α, il se dépose bientôt un produit d'addition qui a pour formule $C^{14}H^6S^2.C^{12}H^6$, et qui perd sa benzine à 135-140° (Klinger).

C'est un produit polymérique qui cristallise en aiguilles fusibles à 225-226°, mais en se décomposant. Il est peu soluble dans l'alcool, le chloroforme et la benzine, très soluble à chaud dans l'acide acétique.

Distillé avec 10 à 12 fois son poids de cuivre réduit, il fournit du stilbène, avec un rendement très satisfaisant (Klinger).

3° *Modification* γ (Sulfobenzol).

Obtenue par Cahours en attaquant le chlorobenzol par une dissolution alcoolique de sulfhydrate de potassium : il se forme une poudre blanche, nacrée, et du chlorure de potassium; l'eau dissout ce dernier sel, sans toucher à la première substance, ce qui permet d'effectuer aisément la séparation.

Le sulfobenzol est peu soluble dans l'alcool froid, fort soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en écailles brillantes, très solubles dans l'éther et dans la benzine.

Il fond à 64° (Cahours), à 68° (Fleischer), à 70-71° (Böttinger), pour se concréter ensuite en une masse cristalline. Il bout à une température beaucoup plus élevée, en éprouvant une décomposition partielle.

L'acide nitrique, même étendu, l'attaque avec violence, en donnant de l'acide sulfurique et une matière cristallisée en écailles jaunes, brillantes, solubles dans les alcalis.

L'acide chlorhydrique et la potasse n'ont aucune action sur lui. Toutefois, fondu avec la potasse caustique, il se transforme en mercaptan benzylique et en benzylsulfate de potassium (Böttinger).

Le *chlorothiobenzaldéhyde* (para), $C^{14}H^5ClS^2$, en atomes

$$C^7H^5ClS = C^6H^4Cl.CHS,$$

est un corps qui a été obtenu en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans du parachlorobenzaldéhyde, dissous dans l'alcool absolu. C'est une poudre rose, insoluble dans l'alcool, soluble dans la benzine (Beilstein et Kühlberg).

Le *nitrothiobenzaldehyde* (méta), $C^{14}H^5(AzO^4)S^2$, en atomes

$$C^7H^5(AzO^2)S = C^6H^4(AzO^2).CHS,$$

est une poudre grise, insoluble dans la plupart des dissolvants, que l'on obtient avec l'acide sulfhydrique et une dissolution alcoolique de m-nitrobenzaldéhyde (Bertagnini).

Enfin, le *séléniobenzaldéhyde*, $C^{14}H^6Se^2$, en atomes

$$C^6H^5\text{-}CHSe,$$

a été préparé au moyen du chlorobenzol et d'une dissolution alcoolique de séléniure de potassium.

Aiguilles jaunes, fusibles à 70°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, inattaquables par l'ammoniaque (Cole).

2°

THIOBENZALDINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{42}H^{19}AzS^4$
Atom. . . . . $C^{21}H^{19}AzS^2$.

Syn. : *Hydrure de sulfazobenzoyle — Sulfazoture de benzylène.*

Ce corps, qui a été découvert par Laurent en 1841, se forme ordinairement en petite quantité dans la préparation du thiobenzaldéhyde par l'essence d'amandes amères et le sulfhydrate d'ammoniaque. On peut l'obtenir plus aisément par l'un des deux procédés suivants :

1° On dissout l'essence dans 4 à 5 fois son volume d'éther, on ajoute au soluté son volume de sulfhydrate d'ammoniaque et on abandonne le tout à lui-même pendant trois ou quatre semaines : il se dépose une couche cristalline que l'on purifie par cristallisation dans l'éther.

2° On mélange l'essence avec le double de son volume de sulfhydrate : au bout d'un temps variable, elle finit par se solidifier complètement. On lave alors à l'éther froid la masse jaune, plus ou moins cristalline, afin d'enlever une matière huileuse, et on fait cristalliser le résidu dans l'éther bouillant.

La thiobenzaldine est en cristaux incolores, transparents, souvent volumineux, appartenant au système monoclinique. Elle communique aux doigts une odeur désagréable. Elle fond vers 125°; par le refroidissement, elle se prend en une masse nitreuse, transparente. A la distillation, elle donne de l'ammoniaque et les mêmes produits de décomposition que le thiobenzaldéhyde.

L'éther bouillant en dissout environ $\frac{1}{25}$ de son poids ; l'alcool, à l'ébullition, la décompose lentement, avec dégagement d'hydrogène.

L'acide nitrique, à une douce chaleur, l'attaque violemment, avec dégagement d'essence d'amandes amères ; l'acide sulfurique la dissout en prenant une coloration rouge carminée. La potasse alcoolique en dégage à chaud de l'ammoniaque, et l'eau précipite un produit huileux qui cristallise au contact de l'air ; un acide versé dans le précipité en dégage de l'acide sulfhydrique.

D'après Laurent, lorsqu'on abandonne pendant 6 mois un mélange formé de volumes égaux d'essence brute d'amandes amères, d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque, il se forme un produit sulfuré, plus complexe que le précédent, ayant pour formule

$$C^{84}H^{36}Az^4S^6.$$

On le purifie en le faisant bouillir avec de l'éther. Il est alors en cristaux microscopiques, à peine solubles daus l'alcool, solubles dans l'éther bouillant, inaltérables par l'acide chlorhydrique.

3°

DITHIOCARBAMATE DE BENZYLAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{14}Az^2S^4$
{ Atom. . . . . $C^{15}H^{14}Az^2S^2 = 2(C^7H^6).AzO.CO.AzH^2$.

Ce dérivé sulfuré a été obtenu par deux méthodes différentes :

1° En abandonnant pendant plusieurs mois un mélange d'cssence d'amandes amères, d'ammoniaque et de sulfure de carbone (Quadrat);

2° En ajoutant à l'essence du thiocarbamate d'ammoniaque (Müller).

Un mélange de carbamate d'ammonium et d'essence se solidie, après quelque temps, dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique. Après des lavages à l'éther et à l'eau, la masse solide a pour formule $C^{30}H^{14}Az^2O^4$, et la réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^2O^4 2AzH^3 + 2C^{14}H^6O^2 = 2H^2O^2 + C^{30}H^{14}Az^2O^4.$$

En remplaçant le carbamate par le thiocarbamate d'ammonium, on obtient le composé sulfuré correspondant :

$$C^2S^4 2AzH^3 + 2C^{14}H^6O^2 = 2H^2O^2 + C^{30}H^{14}Az^2S^4.$$

Ce corps est le *thiocarbamate de dibenzylidène-ammonium* de Müller.

Quadrat le considère comme du *sulfocyanure de benzoyle*.

Quoi qu'il en soit, il est en cristaux prismatiques, solubles dans l'alcool et dans l'éther. A l'ébullition, l'éther absolu le décompose en sulfhydrate d'ammoniaque, acide carbonique, ainsi qu'un corps complexe qui paraît répondre à la formule $C^{112}H^{48}Az^4S^{10}$. La solution alcoolique donne les réactions du thiocarbamate d'ammonium.

Il fond vers 100°, en se décomposant; vers 200°, il donne du sulfure de carbone, de l'ammoniaque et de l'essence d'amandes amères; à une température plus élevée, il y a formation de benzoylazotide.

Traité par une dissolution aqueuse de potasse, il donne du sulfocyanure de potassium, et, avec les sels ferriques, on obtient la réaction caractéristique des sulfocyanates (Quadrat).

Lorsqu'on ajoute à de l'aldéhyde benzylique de l'oxysulfo-carbamate d'ammonium, on obtient un nouveau composé sulfuré qui, après un lavage à l'éther, se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, décomposable par ce liquide à l'ébullition, ayant pour formule, d'après Müller,

$$C^{30}H^{14}Az^2S^2O^2,$$

en atomes

$$C^{15}H^{14}Az^2SO = 2(C^7H^6).AzO.CS.AzH^2.$$

COMBINAISONS AVEC LES AMINES ET LES AMIDES.

BENZYLIDÈNE-ISOAMYLAMINE[1].

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{17}Az = C^{14}H^{4}(C^{10}H^{13}Az)$
Atom. . . . . $C^{12}H^{17}Az = C^{6}H^{5}CH.Az.C^{5}H^{11}$.

Dérivé obtenu par Schiff en faisant réagir l'amylamine sur l'essence d'amandes amères.

C'est une huile épaisse, à peine basique.

BENZYLIDÈNE-ANILINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{26}H^{11}Az = C^{14}H^{4}(C^{12}H^{7}Az)$
Atom. . . . . . $C^{13}H^{11}Az = C^{6}H^{5}.CH.Az(C^{6}H^{5})$.

Syn. : *Benzoylanilide.*

Ce corps a été découvert par Gerhardt et Laurent en chauffant un mélange à volumes égaux d'aniline et d'aldéhyde benzylique parfaitement desséchés :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{12}H^{7}Az = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{4}(C^{12}H^{7}Az).$$

Il se sépare de l'eau qui vient se réunir à la surface du mélange; celui-ci, abandonné à lui-même, se prend ordinairement en une masse cristalline plus ou moins colorée; on l'exprime et on la fait cristalliser à chaud dans l'alcool. Pour l'avoir tout à fait incolore, on peut aussi l'exprimer et la distiller : elle passe alors sous forme d'une huile liquide qui cristallise, par le refroidissement.

La benzoylanilide se dépose de sa solution alcoolique en belles paillettes, dépourvues d'odeur et de saveur. Elle est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 42° et bout à une haute température, sans éprouver d'altération.

Elle devient fluide au contact de l'acide acétique et l'acide chlorhydrique la dissout à chaud, sans altération sensible, car l'ammoniaque la précipite de nouveau. L'acide sulfurique concentré la dissout également à chaud, mais en prenant une coloration jaune : l'eau sépare alors de l'aldéhyde benzylique, tandis qu'elle retient en dissolution du sulfate d'aniline. L'acide nitrique la dissout à froid, avec une coloration verte; par une addition d'eau, il se sépare de l'essence d'amandes amères et il reste en solution de l'azotate d'aniline.

La potasse bouillante l'attaque à peine. Il n'en est pas de même du brome qui donne, en soluté alcoolique, de la *tribromaniline.*

Elle ne se combine pas au chlorure platinique, ni à l'éther éthyliodhydrique.

1. On a donné le nom de benzylidène au résidu $C^{14}H^{6}$ que les atomistes admettent dans l'aldéhyde benzylique et dans ses dérivés immédiats ; en atomes

$$C^{7}H^{6} = C^{6}H^{5}.CH.$$

Chauffée à 180-200°, elle se transforme en un isomère,

$$(C^{26}H^{11}Az)^2,$$

corps difficilement cristallisable, insoluble dans l'alcool. C'est une base qui se combine au chlorure platinique pour donner un dérivé répondant à la formule

$$C^{52}H^{22}Az^2HCl,PtCl^2.$$

En attaquant l'essence d'amandes amères par la nitraniline, on obtient la *nitrobenzoylaniline*, $C^{14}H^4[C^{12}H^6(AzO^4)Az]$, en atomes

$$C^7H^6=Az.C^6H^4(AzO^2),$$

corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 66° (Lazorenko).

HYDROCYANIDE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{12}Az^2$
Atom. . . . . . $C^{14}H^{12}Az^2 = C^{13}H^{11}Az.CAzH$.

Syn. : *Cyanhydrate de benzoylanilide.*

Lorsque l'on ajoute une solution de cyanure de potassium à une solution alcoolique d'aldéhyde benzylique et d'aniline, il se dépose bientôt un liquide huileux qui, traité par l'acide chlorhydrique, se prend en une masse cristalline, soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle se dissout également dans le sulfure de carbone, qui l'abandonne à l'évaporation en fines aiguilles jaunes.

Après plusieurs cristallisations, on l'obtient finalement en aiguilles incolores et nacrées. Il cristallise de sa solution éthérée en mamelons jaunes, sublimables en aiguilles blanches; on l'obtient à l'état de pureté en le distillant dans un courant de vapeur d'eau. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^6O^2 + C^{12}H^7Az + C^2AzH = H^2O^2 + C^{28}H^{12}Az.$$

Il est insoluble dans la soude et les acides étendus, mais ces derniers le décomposent sous l'influence de la chaleur. Il fond à 82°.

Il peut être considéré comme du cyanhydrate de benzoylanilide.

Pour justifier cette manière de voir, Cech a préparé le benzoylanilide par la réaction de l'aldéhyde benzylique sur l'aniline et a fait passer dans le produit fondu un courant d'acide cyanhydrique. La masse ayant été distillée dans un courant de vapeur d'eau, il s'est condensé dans le récipient de longues aiguilles présentant tous les caractères de l'hydrocyanide. D'ailleurs, chauffé à 120°, en vases clos, il se dédouble en acide cyanhydrique et en benzoylanilide; avec l'acide chlorhydrique à chaud, il y a dégagement d'acide cyanhydrique.

BENZYLIDÈNE-DIÉTHYLDIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{46}H^{26}Az^2$
Atom. . . . . . $C^{23}H^{26}Az^2 = C^6H^5.CH(Az.C^2H^5.C^6H^5)^2$.

Obtenue par Schiff en faisant réagir l'éthylaniline sur l'essence d'amandes amères.

C'est un corps résineux qui ne se combine point aux acides et qui donne avec le chlorure platinique un précipité floconneux, ayant pour formule

$$C^{46}H^{26}Az^2,HClPtCl^2.$$

Même réaction avec le chlorure mercurique.

BENZYLIDÈNE-PHÉNYLDIAMINE

Formules { Équiv. . . . . . $C^{26}H^{14}Az^2$
Atom. . . . . . $C^{13}H^{14}Az^2 = C^6H^5.CH(AzH^2).AzH(C^6H^5)$.

Ce corps prend naissance, avec d'autres bases, lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium, en refroidissant, une dissolution alcoolique de benzylphénylaniline; on enlève l'excès d'alcali par l'acide acétique. Cristaux fusibles à 114-115°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le *chlorhydrate*, $C^{26}H^{14}Az.HCl$, est en cristaux prismatiques, solubles dans l'eau, fusibles à 223-224°.

Le *chloroplatinate* cristallise en lamelles (Bernthsen, Szimanski).

BENZYLIDÈNE-TOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{13}Az = C^{14}H^4(C^{14}H^9Az)$
Atom. . . . . . $C^{14}H^{13}Az = C^6H^5.CH.Az.C^6H^4.CH^3$.

Prend naissance lorsque l'on chauffe à 100° un mélange d'essence d'amandes amères et de paratoluidine (Schiff, Mazzara). Il se forme un produit huileux qui, dissous dans l'alcool, fournit par évaporation un composé jaune, cristallin, fusible dans l'eau bouillante, que Schiff a décrit sous le nom de *ditoluylène-ditolamine*.

Cette substance n'est pas immédiatement basique, mais elle se transforme en une véritable base lorsqu'on la chauffe à 160° pendant un jour. On obtient ainsi une base isomérique qui cristallise en aiguilles fusibles à 120-125°.

En traitant, au voisinage de zéro, une solution sulfocarbonique de benzylidène-toluidine par du brome dissous dans le sulfure de carbone, on obtient des cristaux jaune clair, fusibles à 160-165°, très solubles dans l'alcool froid, décomposables à chaud par ce liquide, peu solubles dans l'éther : c'est la benzylidène-dibromotoluidine, $C^{28}H^{11}Br^2Az$, dont les dissolutions aqueuses ou alcooliques donnent à l'ébullition de la dibromotoluidine (Mazzara).

Avec la diméthyl-m.toluidine, l'essence d'amandes amères engendre une base

qui a pour formule $C^{30}H^{32}Az^2$, tandis que la diméthyl-p- toluidine ne paraît pas susceptible de donner naissance à une combinaison analogue.

BENZYLIDÈNE-PHÉNYLHYDRAZINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{26}H^{12}Az^2 = C^{14}H^4(C^{12}H^8Az^2)$
{ Atom . . . . . . $C^{13}H^{12}Az^2 = C^6H^5.CH.Az.AzH.C^6H^5$.

Corps obtenu par Fischer en faisant réagir l'essence d'amandes amères sur la phénylhydrazine.

Pour le préparer, on ajoute peu à peu l'essence à une solution éthérée de phénylhydrazine, $C^{12}H^8Az^2$; à l'évaporation, il reste un liquide huileux, qui se prend en cristaux par des lavages à l'eau, et que l'on purifie par cristallisation dans la ligroïne :

$$C^{14}H^6O^2 + C^{12}H^8Az^2 = H^2O^2 + C^{14}H^4(C^{12}H^8Az^2).$$

La benzylidène-phénylhydrazine est sous forme de cristaux prismatiques, fusibles à 252°, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, dans l'acétone et la benzine, difficilement dans l'éther. Par un chauffage prolongé avec l'acide sulfurique, elle reproduit ses générateurs.

BENZYLIDÈNE-DIACÉTAMINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{22}H^{14}Az^2O^4 = C^{14}H^4(C^4H^5AzO^2)^2$
{ Atom . . . . . . $C^{11}H^{14}Az^2O^2 = C^6H^5.CH(AzH.C^2H^3O)^2$.

Lorsqu'on chauffe dans une cornue, pendant une heure environ, un mélange à parties égales d'essence d'amandes amères brute et d'acétamide, il se dégage de la vapeur d'eau, de l'acide cyanhydrique et une petite quantité d'huile légère, tandis que le résidu se prend en une masse cristalline jaunâtre; après un lavage à l'éther, on dissout cette dernière dans l'eau bouillante, qui l'abandonne bientôt sous forme de fines aiguilles blanches, que l'on purifie au besoin dans l'eau (Roth) :

$$C^{14}H^6O^2 + 2C^4H^5AzO^2 = H^2O^2 + C^{14}H^4(C^4H^5AzO^2)^2.$$

La benzylidène-diacétamide (benzylidène-diacétimide de Roth) est en cristaux soyeux, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, à peine solubles dans l'éther. L'acide chlorhydrique faible la dédouble en ses générateurs; l'amalgame de sodium est sans action sur elle.

Elle est facilement fusible et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Elle résiste à une température de 200°; à une température plus élevée, elle se décompose avec formation d'acétamide et d'un corps huileux; au-dessus du point d'ébullition du mercure, il y a formation d'un sublimé cristallin qui contient de la lophine.

La *benzylidène-dibutylamide*,

$$C^{30}H^{32}Az^2O^4 = C^{14}H^4(C^8H^9AzO^2)^2,$$

se forme dans les mêmes circonstances que le corps précédent.

Elle est en fines aiguilles cristallines, soyeuses, insolubles dans l'eau bouillante, très peu solubles dans l'éther, si ce n'est à chaud.

La *benzylidène-dibenzamide*,

$$C^{14}H^{4}(C^{14}H^{7}AzO^{2})^{2},$$

est en longues aiguilles incolores, insolubles dans l'eau bouillante, très peu solubles à froid dans l'éther et dans l'alcool.

Elle fond à 197°; chauffée avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, elle reproduit ses générateurs.

BENZYLIDÈNE-OXAMIDE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{18}H^{8}Az^{2}O^{4} = C^{14}H^{4}(C^{4}H^{4}Az^{2}O^{4})$
Atom . . . . . . $C^{9}H^{8}Az^{2}O^{2} = C^{7}H^{6}.Az^{2}H^{2}.C^{2}O^{2}.$

Ce corps a été obtenu par Médicus en chauffant l'aldéhyde benzylique, non avec l'oxamide, mais avec deux molécules d'oxaméthane. En maintenant la température pendant 4 ou 5 heures à 150°, il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique et un liquide léger, non miscible à l'eau; le résidu renferme de l'oxamide, de l'éther oxalique, une base particulière et le corps cherché. Pour isoler ce dernier, on agite le tout avec de l'éther, afin d'enlever l'essence inaltérée; on dissout le reste dans l'alcool bouillant, on filtre pour séparer l'oxamide, puis on évapore à feu nu et l'on reprend par l'alcool éthéré, qui s'empare de la benzylidène-oxamide.

Cette substance cristallise en lamelles brillantes qui retiennent un équivalent d'eau de cristallisation. L'alcool la dissout aisément à chaud et l'abandonne par le refroidissement en aiguilles soyeuses.

A 100°, elle perd son eau de cristallisation; elle commence à se décomposer vers 200°; à une température plus élevée, elle fond, mais en se décomposant entièrement.

L'acide chlorhydrique la décompose lentement, tandis que la potasse bouillante la dédouble très facilement en acide oxalique, ammoniaque et aldéhyde benzylique.

BENZYLIDÈNE-DIURÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{26}H^{18}Az^{2}O^{8}$
Atom . . . . . . $C^{13}H^{18}Az^{2}O^{4} = C^{6}H^{5}\text{-}CH\begin{cases} AzH.CO.OC^{2}H^{5} \\ AzH.CO.OC^{2}H^{5}. \end{cases}$

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution d'uréthane dans de l'aldéhyde benzylique, il y a élévation de température et le mélange se prend en masse. Le produit de la réaction est inodore, plus soluble dans l'alcool froid. L'addition d'eau bouillante à sa dissolution alcoolique bouillante détermine, par refroidissement, la formation d'une masse cristalline blanche, soyeuse, fusible à 171°, sublimable sans décomposition, si l'on chauffe avec ménagement. Les acides étendus, à l'ébullition, reproduisent les générateurs.

La benzylidène-dipropyluréthane, $C^{30}H^{22}Az^{2}O^{8}$, en atomes

$$C^{15}H^{22}Az^{2}O^{4} = C^{6}H^{5}\text{-}CH(AzH\text{-}CO\text{-}OC^{3}H^{7})^{2},$$

s'obtient comme le corps précédent; mais elle cristallise moins bien et elle est moins soluble dans les dissolvants.

C'est une poudre cristalline, sublimable, fusible à 143° (Bischoff).

ALDÉHYDE BENZYLIQUE ET URÉE.

D'après H. Schiff, la formation des urées condensées, au moyen des aldéhydes, constitue une réaction caractéristique. On connaît plusieurs combinaisons de l'aldéhyde benzylique avec l'urée :

1° La *benzylidène-diuréide*, $C^{18}H^{12}Az^{4}O^{4} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2})^{2}$, en atomes

$$C^{6}H^{5}.CH(AzH.CO.AzH^{2})^{2},$$

qui s'obtient en chauffant une solution alcoolique d'urée avec l'essence d'amandes amères :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2})^{2}.$$

Poudre cristalline, fusible à 195°, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se dédouble en ammoniaque, acide cyanurique et hydrobenzamide.

2° La *dibenzylidène-triuréide*, $C^{34}H^{20}Az^{6}O^{6}$, en atomes

$$C^{17}H^{20}Az^{6}O^{3} = (C^{6}H^{7})^{2}(AzH.CO.AzH^{2})^{2}(AzH.CO.AzH),$$

qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{34}H^{20}Az^{6}O^{6} = 2C^{14}H^{6}O^{2} + 3C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2} - 2H^{2}O^{2};$$

produit pulvérulent qui se forme lorsque l'on chauffe l'aldéhyde benzylique avec un excès d'urée.

3° La *tribenzylidène-tétra-uréide*, $C^{50}H^{28}Az^{8}O^{8}$, en atomes

$$C^{25}H^{28}Az^{8}O^{4} = (C^{6}H^{7})^{3}(AzH.CO.AzH^{2})^{2}(AzH.CO.AzH)^{3}.$$

Ce composé, qui a été décrit par Gerhardt et Laurent sous le nom de ***benzoyluréide***, s'obtient en chauffant au bain-marie 5 p. d'urée en poudre avec 2 p. d'aldéhyde benzylique. On réduit le produit en poudre, on le traite par l'éther pour enlever l'excès d'aldéhyde, puis on le fait bouillir avec de l'eau, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne laisse plus d'urée à l'évaporation.

H. Schiff a émis l'opinion que le produit ainsi obtenu était peut-être l'urée monobenzylique $C^{14}H^{6}(C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2})$.

On la prépare directement en chauffant la benzylidène-diuréide avec l'essence d'amandes amères.

Poudre amorphe, qui fond au voisinage de 240°. A côté des corps qui précèdent, on peut ranger les suivants :

La *benzylidène-diœnanthol-tétra-uréide*, $C^{50}H^{44}Az^{8}O^{8}$, en atomes

$$C^{25}H^{44}Az^{8}O^{4} = C^{7}H^{6}(AzH.CO.AzH.C^{7}H^{14}.AzH.CO.AzH^{2})^{2},$$

corps obtenu par Schiff en chauffant avec de l'essence d'amandes amères et une solution dans l'alcool absolu d'œnanthol-diuréide.

Poudre insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La *benzylidène-tétra-œnanthol hexauéide*, $C^{82}H^{76}Az^{12}O^{12}$, en atomes

$$C^{41}H^{76}H^{12}O^{6} = C^{7}H^{6}(AzH.CO.AzH.C^{7}H^{14}.AzH.CO.AzH.C^{7}H^{14}.AzH.CO.AzH^{2})^{2},$$

qui prend naissance lorsqu'on chauffe la diœnanthol-triuréide avec de l'essence d'amandes amères.

Poudre amorphe, qui ressemble à de la fibrine desséchée et qui se gonfle au ontact de l'eau (H. Schiff).

COMBINAISONS AVEC LES ALDÉHYDES, LES ACÉTALS, LES ALCOOLS, LES PHÉNOLS ET LES ACIDES.

BENZYLIDÈNE-CHLORAL-AMMONIAQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^{18}H^{8}Cl^{3}AzO^{2} = C^{14}H^{4}(C^{4}HCl^{3}O^{2}.AzH^{3})$
Atom. . . . $C^{9}H^{8}Cl^{3}AzO = C^{6}H^{5}.CH{=}Az\text{-}CH(OH)C.Cl^{3}$.

Obtenu par Schiff en mélangeant des quantités équivalentes d'essence d'amandes amères et de chloral ammoniacal sec. Le mélange, d'abord liquide, s'échauffe légèrement, puis se prend en cristaux par le refroidissement.

Cristallisé dans la benzine, ce corps est en lamelles blanches, fusibles à 130°.

Les aldéhydes acétique et valérique, le furfurol et l'œnanthol, se comportent de la même manière.

Le benzylidène-chloral-ammoniaque se décompose facilement sous l'influence des acides étendus; la même décomposition, quoique plus lente, s'observe à l'ébullition avec l'eau et l'alcool; lorsqu'il y a en présence un corps capable d'absorber l'ammoniaque, la décomposition est instantanée.

Chauffé légèrement avec une solution étendue et alcoolique d'isosulfocyanate de phényle, il y a régénération d'aldéhyde benzylique et de chloral; en même temps, il y a formation de phénylsulfocarbamide.

A la distillation sèche, on obtient du chloral, de l'aldéhyde benzylique, de l'acide chlorhydrique et des produits résineux.

Lorsquon ajoute un peu d'alcool à un mélange d'aldéhyde benzylique et de butylchloral-ammoniaque, on finit par observer, après un contact prolongé, de gros cristaux transparents d'un corps particulier, soluble dans l'éther, la *butylénimide trichlorée*, $C^{8}H^{6}AzCl^{3}$, en atomes

$$CCl^{3}.CH^{2}.CH^{2}.CH:AzH^{3},$$

corps fusible à 169-170° (Schiff), résultant simplement de l'union du butylchloral

et de l'ammoniaque, moins une molécule d'eau, l'aldéhyde benzylique ne participant pas à la réaction :

$$C^8H^5Cl^3O^2,AzH^3 - H^2O^2 = C^8H^4AzCl^3.$$

BENZYLIDÈNE-DIACÉTONAMINE.

Formules { Équiv. . . . $C^{26}H^{17}AzO^2 = C^{14}H^4(C^{12}H^{13}AzO^2)$
Atom. . . . $C^{13}H^{17}AzO = C^6H^5.CH.Az.C(CH^3)^2.CH^2.CO.CH^3$.

Ce corps a été obtenu par Heintz en chauffant une partie d'oxalate de diacétonamide avec 2 p. d'essence d'amandes amères et 2 p. d'alcool; par le refroidissement, il se dépose de l'oxalate de benzoyldiacétonamine. En décomposant ce sel par la potasse, on extrait au moyen de l'éther une base libre, qui se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{13}AzO^2 + C^{14}H^6O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^4(C^{12}H^{13}AzO^2).$$

Elle cristallise dans l'éther en prismes qui fondent à 61°,2 et qui entrent en ébullition à 230°, mais en se décomposant partiellement. Elle est peu soluble dans l'eau, plus facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chloroplatinate*, $C^{26}H^{17}AzO^2.HClPtCl^2$, est insoluble dans l'alcool froid.

Le *sulfate*, $(C^{26}H^{17}AzO^2)^2S^2H^2O^8$, est en petits cristaux insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool absolu.

L'*oxalate*, $(C^{26}H^{17}AzO^2)^2C^4H^2O^8$, est très peu soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool.

BENZYLGLYCÉRAL.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{12}O^6 = C^{14}H^4(C^6H^8O^6)$
Atom. . . . $C^{10}H^{12}O^3 = C^6H^5.CH \langle {}^{O}_{O} \rangle C^3H^5(OH)$.

La combinaison directe de l'essence d'amandes amères avec un alcool n'a réussi jusqu'à présent qu'avec la glycérine. Il faut recourir à l'emploi du chlorobenzol et des alcoolates alcalins pour obtenir des réactions définies avec les alcools monoatomiques:

$$C^{14}H^6Cl^2 + 2C^2H^3NaO^2 = C^{14}H^4(C^2H^4O^2)^2 + 2NaCl.$$

On obtient ainsi un éther benzylidène-diméthylique (éther méthylbenzoïque), bouillant à 208° (Wicke). Il possède une odeur agréable et n'est pas soluble dans l'eau.

Avec l'alcoolate de soude, on prépare semblablement l'éther benzylidène-diéthylique, $C^{14}H^4(C^4H^6O^2)^2$, liquide bouillant à 222°, possédant une odeur agréable qui rappelle celle du géranium (Éther éthylbenzolique de Wicke).

L'*éther benzylidène-isoamilique*, $C^{14}H^4(C^{10}H^{12}O^2)^2$, bout à 292°.

Lorsqu'on chauffe à 200° la glycérine bien sèche avec de l'aldéhyde benzylique, jusqu'à ce que la couche supérieure cesse d'augmenter, le liquide décanté n'est que partiellement distillable vers 190-200°, sous une pression de 20 millimètres.

C'est le benzoglycéral, mêlé à une petite quantité de glycérine, qu'il n'est guère possible d'éliminer.

C'est un corps plus dense que l'eau, sans odeur, facilement saponifiable au contact de l'eau, avec régénération d'essence d'amandes amères.

Même lorsque l'on opère exactement avec des quantités équivalentes, on ne parvient pas à effectuer une combinaison complète. Comme pour les éthers, dans la première phase de la réaction, les deux corps réagissants se combinent avec élimination d'eau; dans la seconde, ce dernier liquide tend à détruire le glycéral formé.

Les glycérals sont d'ailleurs peu stables : ils s'altèrent lentement à l'air, sans doute sous l'influence de la vapeur d'eau.

BENZYLIDÈNE-ROSANILINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{54}H^{13}Az^{3}$
Atom . . . . $C^{27}H^{13}Az^{3}$.

Corps obtenu par Schiff en chauffant à 120° la fuchsine avec l'essence d'amandes amères, ou en agitant une solution étendue de fuchsine dans l'acide sulfureux avec l'essence d'amandes amères.

Masse brillante, à reflets cuivreux, dont le chloroplatinate a pour formule

$$C^{54}H^{13}Az^{4}.HClPtCl^{2}.$$

DIBENZYLAL DIPYROGALLOL

Formules { Équiv. . . . $C^{52}H^{22}O^{14} = C^{14}H^{4}[C^{14}H^{6}O^{2}(C^{12}H^{6}O^{6})^{2}]$
Atom . . . . $C^{26}H^{22}O^{7}$.

D'après Bæyer, chauffée avec du pyrogallol, l'essence d'amandes amères donne, comme produit principal, une substance résineuse incolore, cristallisable dans l'éther, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{12}H^{6}O^{6} = H^{2}O^{2} + C^{52}H^{22}O^{14}.$$

Il se forme en même temps un produit d'oxydation rouge, teignant le coton comme la galléine et devenant incolore sous l'influence des agents réducteurs.

La combinaison amorphe du pyrogallol et d'essence d'amandes amères prend encore naissance lorsqu'on dissout ensemble chacun des deux corps réagissants dans l'acide chlorhydrique; mais lorsqu'on ajoute à une solution bouillante d'essence d'amandes amères du pyrogallol dissous dans beaucoup d'alcool absolu, puis peu à peu de l'acide chlorhydrique concentré, il se dépose au bout de 24 heures des cristaux isomériques, $C^{52}H^{22}O^{14}$, qui sont à peine solubles dans l'eau et légèrement solubles dans l'acétone.

Le corps $C^{52}H^{22}O^{14}$ perd de l'hydrogène lorsqu'on le chauffe à 200°; il en résulte un dérivé, $C^{54}H^{16}O^{14}$, dont le soluté alcoolique est rouge foncé. Chauffé avec de l'alcool, du zinc et de l'acide chlorhydrique, il fixe au contraire H^{2}, d'où résultent

de petits cristaux incolores, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'acétone.

L'essence d'amandes amères se comporte d'une manière analogue avec la *résorcine.* Ce dernier corps s'y combine en présence de l'acide sulfurique concentré, ajouté par petites portions. Le produit s'épaissit et fournit, par évaporation, une matière soluble dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration rouge, sans doute par suite de la formation d'un acide sulfoconjugué, soluble dans l'eau; ce dérivé prend une belle couleur violette par les alcalis, comme la phtaléine du phénol (Bæyer).

BENZYLAL DIACÉTIQUE

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{22}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$
Atom. . . . . . . $C^{11}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$.

Syn. : *Acétate benzolique.*

Il a été préparé pour la première fois par Geuther en chauffant à 230° l'essence d'amandes amères avec de l'anhydride acétique; d'après Hübner, on obtient un meilleur rendement à la température de 150°.

Wicke a formé le même corps par double décomposition au moyen du chlorobenzol et de l'acétate d'argent :

$$C^{14}H^{6}Cl^{2} + 2C^{4}H^{3}AgO^{4} = 2AgCl + C^{14}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}.$$

Il est soluble dans l'alcool; l'éther l'abandonne en cristaux fusibles à 44° (Hübner, Neuhoff), à 45-46° (Perkin). Il bout vers 220°, mais en éprouvant une décomposition partielle, car il passe à la distillation un peu d'essence d'amandes amères et d'anhydride acétique.

En faisant réagir sur le chlorobenzol l'isovalérate d'argent, on obtient le *benzylal diisovalérique* :

$$C^{14}H^{4}(C^{10}H^{10}O^{4})^{2}.$$

Avec le benzoate d'argent, le *benzylal dibenzylique* (Wicke, Engelhardt) :

$$C^{14}H^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}.$$

ACIDE BENZALMALONIQUE

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{8}O^{8} = C^{14}H^{4}(C^{6}H^{4}O^{8})$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH = C(CO^{2}.C^{2}H^{5})^{2}$.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant 8 à 10 heures, avec de l'acide acétique, un mélange d'essence d'amandes amères et d'acide malonique, il se dépose par le refroidissement de l'*acide benzalmalonique*, $C^{20}H^{8}O^{8}$:

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{4}O^{8} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{8}O^{8}.$$

Cet acide, qui est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et même l'éther, se dépose de sa solution aqueuse bouillante en gros prismes courts, incolores, brillants,

fusibles à 195-196°; mais il se dédouble en acide carbonique et en acide cinnamique, ce qui en fait un *acide cinnamocarbonique*, isomérique avec l'acide phénylfumarique de Richter et Barisch (Claisen et Crismer).

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans un mélange, refroidi à zéro, d'aldéhyde benzylique et d'éther malonique, puis que l'on évapore le tout, après 7 à 8 jours de contact, dans une atmosphère d'acide carbonique, il passe à la distillation de l'éther benzalmalonique,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{30}H^8O^8,$$

liquide épais, distillant vers 310°, insoluble dans l'eau, fournissant à la saponification de l'acide benzalmalonique et de l'acide cinnamique (Claisen).

BENZOFURFUROL

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{10}O^6 = C^{14}H^6O^2(C^{10}H^4O^4)$
Formules { Atom . . . . $C^{12}H^{10}O^3 = C^7H^6O(C^5H^4O^2)$.

Obtenu par E. Fischer en faisant bouillir pendant quelques instants 18 p. de furfurol avec 20 p. d'essence d'amandes amères, 80 p. d'eau et 4 p. de cyanure de potassium.

Cristaux fusibles à 137-139°.

II

ALDÉHYDES TOLUIQUES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^8O^2$
Formules { Atom. . . . . $C^8H^8O = CH^3.C^6H^4.CHO$.

Quatre corps répondent à la formule $C^{16}H^8O^2$: les aldéhydes ortho, méta et paratoluiques, l'aldéhyde α-toluique.

1°

ALDÉHYDE ORTHOTOLUIQUE

Obtenu par Bohuslaw Rayman en maintenant à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, avec de l'eau et de l'azotate de plomb, le chlorure d'orthoxylyle, $C^{16}H^9Cl$, en atomes

$$CH^3.C^6H^4.CH^2Cl,$$

jusqu'à cessation de vapeurs rutilantes.

Le produit de la réaction cède à l'éther un liquide doué de l'odeur de l'essence d'amandes amères.

Cet aldéhyde, qui se combine aux bisulfites alcalins, est un liquide jaunâtre,

très réfringent, bouillant vers 200°, que les oxydants transforment en acide orthotoluique.

Traité par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, il fournit l'alcool correspondant, le *tolylcarbinol*, $C^{16}H^{10}O^2$, en atomes

$$C^8H^{10}O = CH^3.C^6H^4.CH^2OH,$$

corps qui cristallise en aiguilles solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, fusibles à 54° et bouillant vers 210°.

Indépendamment de cet alcool, il se forme simultanément un composé analogue à l'hydrobenzoïne, fusible à 173°.

2°

ALDÉHYDE MÉTATOLUIQUE

Syn. : *Aldéhyde isotoluique.*

Il a été préparé à l'état de pureté par Gundelach en traitant le chlorure de *métatolyle* (chlorure d'isotolyle), dérivé monochloré du métaxylène, par l'eau et le nitrate de plomb.

A cet effet, on chauffe à l'ébullition dans un ballon, au réfrigérant ascendant, 1 p. de ce chlorure avec 1/2 p. d'azotate de plomb et 7 p. d'eau. Après 24 heures d'action, on distille la moitié du liquide, tout l'aldéhyde étant entraîné par la vapeur d'eau. Pour opérer la séparation, on ajoute au produit distillé du chlorure de sodium, afin d'augmenter la densité du liquide aqueux : la couche huileuse qui revient alors à la surface est purifiée en passant par sa combinaison avec le bisulfite de sodium.

L'aldéhyde métatoluique est un liquide incolore, qui possède une odeur d'amandes amères très prononcée. Il est peu soluble dans l'eau, mais facilement dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à zéro est de 1,037, et de 1,024 à 22°. Il bout à 199° (non corrigé).

Il se combine aux bisulfites et réduit les sels d'argent.

Au contact de l'air, il s'oxyde facilement et se transforme alors en acide métatoluique (isotoluique).

Traité par l'acide azotique, il donne de l'acide isophtalique. L'acide sulfurique le dissout à chaud, avec une coloration pourpre, puis le mélange noircit et dégage de l'acide sulfureux.

Mélangé avec du cyanure de potassium, il paraît susceptible de se polymériser, mais moins facilement que l'essence d'amandes amères.

Lorsqu'on le dissout dans l'alcool saturé d'acide chlorhydrique et additionné d'un peu de poudre de zinc, il se dégage à peine de l'hydrogène et la liqueur prend une teinte jaune prononcée, sans doute par suite de la formation d'un homologue de l'hydrobenzoïne (Gundelach).

3°

ALDÉHYDE PARATOLUIQUE

Obtenu par Cannizzaro en distillant un mélange de paratoluate et de formiate de calcium.

C'est un liquide aromatique, doué d'une odeur poivrée, bouillant à 204°. A la manière de l'essence d'amandes amères, il s'oxyde à l'air et se change en *acide paratoluique*.

Traité par une solution alcoolique de potasse, il donne du paratoluate et de l'alcool tolylique (paratolylcarbinol).

4°

ALDÉHYDE α-TOLUIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^8O^2 = C^6H^4(C^4H^4O^2)$.
Atom. . . . . $C^8H^8O = C^6H^5.CH^2.CHO$

Syn. : *Aldéhyde phénylacétique.*

Ce corps a été découvert par Cannizzaro en chauffant un mélange d'α-toluate de calcium et de formiate de calcium.

Etard l'a préparé à l'état de pureté en traitant par l'eau froide la combinaison organo-chromique de l'éthylbenzine,

$$C^4H^4(C^{12}H^6)2Cr^2O^4Cl^2.$$

Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^4H^4(C^{12}H^6)2Cr^2O^4Cl^2 + H^2O^2 = 2Cr^2O^4 + 4HCl + C^{16}H^8O^2.$$

En réduisant le mélange chromique par un courant d'acide sulfureux ou par le protochlorure d'étain, il passe à la distillation, avec la vapeur d'eau, une huile odorante, incolore, plus dense que l'eau, capable de se combiner intégralement avec le bisulfite de sodium.

Enfin, le même corps a été obtenu par Bæyer en distillant avec de l'acide sulfurique l'acide phényloxyacrylique,

$$C^{18}H^8O^2 - C^2O^4 = C^{16}H^8O^2,$$

et par Erlenmeyer en chauffant à 130°, avec le même acide étendu, l'acide phénylactique :

$$C^{18}H^{10}O^6 = C^2H^2O^4 + C^{16}H^8O^2.$$

Il possède une forte odeur d'essence d'amandes amères, bout à 192-193° (Etard), à 205-207° (Radziszewski) ; il ne se solidifie pas à — 10°. Son poids spécifique est égal à 1,085. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Traité à chaud par une solution concentrée de potasse caustique, il brunit rapi-

dement en donnant une matière résineuse abondante, insoluble dans les acides et dans les alcalis, constituant sans doute un produit de polymérisation.

Il ne s'oxyde que très lentement à l'air; avec l'acide chromique, il fournit de l'acide benzoïque.

II

ALDÉHYDE HYDROCINNAMIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{10}O^2 = C^{12}H^4(C^6H^6O^2)$
Atom. . . . . $C^9H^{10}O = C^6H^5.CH^2.CH^2.CHO.$

Syn. : *Aldéhyde phénylpropionique.*

La combinaison dichlorochromique de la propylbenzine,

$$C^{12}H^4(C^6H^8)2Cr^2O^4Cl^2,$$

est décomposée par l'eau, avec formation d'un produit aldéhydique que l'on isole au moyen de l'éther, ou bien par distillation avec la vapeur d'eau, après avoir réduit le soluté chromique. On le purifie en le combinant avec le bisulfite de sodium et en le régénérant de cette combinaison à la manière ordinaire.

Ainsi obtenu, il bout au voisinage de 208°. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, avec formation d'un miroir métallique; oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide benzoïque. Son odeur rappelle à la fois celle de l'essence d'amandes amères et celle de la primevère de Chine (Etard).

IV

ALDÉHYDES CUMINIQUES.

$$C^{20}H^{12}O^2$$

On a décrit quatre corps aldéhydiques répondant à cette formule : le cuminol, les aldéhydes isocuminique, térécuminique et phénétylacétique. Le premier est le plus important.

CUMINOL

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{12}O^2$
Atom. . . . . $C^{10}H^{12}O = C^3H^7.C^6H^4.CHO.$

Syn. : *Aldéhyde cuminique — Hydrure de cumyle — p-Cuminaldéhyde — Essence de cumin oxygénée.*

Le *Cuminol* constitue la partie principale de l'essence de cumin (*Cuminum cyminum*). Il y est mélangé à un carbure d'hydrogène, le cymène, $C^{20}H^{14}$ (Laurent, Trapp); le même mélange constitue l'essence contenue dans les fruits de la ciguë vireuse (*Cicuta virosa*).

Pour le préparer, on distille l'essence brute dans un bain d'huile chauffé à 200°, en maintenant cette température tant que l'hydrocarbure passe dans le récipient,

puis on distille rapidement le résidu dans une atmosphère d'acide carbonique (Gerhardt et Cahours). On peut aussi agiter l'essence de cumin avec une solution moyennement concentrée de bisulfite de potassium ou de sodium, sel qui ne se combine qu'avec le cuminol, d'où résulte une combinaison cristallisée qu'il suffit de chauffer avec une dissolution alcaline pour mettre l'aldéhyde en liberté (Gerhardt et Cahours).

Kraut conseille de distiller l'essence brute, de rejeter ce qui passe au-dessous de 190° et d'agiter le résidu avec un soluté concentré de bisulfite de sodium; après 24 heures, on recueille le précipité et on le distille avec de l'acide sulfurique étendu ou de la soude.

Le cuminol est un liquide incolore, parfois légèrement jaunâtre, possédant une odeur de cumin caractéristique; sa saveur est âcre et brûlante; il tache le papier à la manière des huiles essentielles.

Il bout vers 220° (Gerhardt et Cahours), à 236°,6, toutes corrections faites (E. Kopp); sa densité à zéro est de 0,983, et de 0,9727 à 13° (Kopp); sa densité de vapeur expérimentale a été trouvée égale à 5,24 (Théorie : 5,13).

Au contact de l'air, il s'oxyde lentement, se colore et s'épaissit; maintenu en ébullition pendant quelque temps, les altérations sont beaucoup plus rapides : il se résinifie, en produisant de l'acide cuminique.

L'hydrate de potasse le transforme en cuminate, à la température de l'ébullition, transformation qui est instantanée, avec dégagement d'hydrogène, lorsqu'on fait tomber goutte à goutte le liquide dans la potasse en fusion. Kraut a avancé que dans cette réaction, alors que la potasse n'est pas suffisamment chaude, il y a formation de cymène; mais cette assertion a été contredite par Meyer, qui n'a obtenu, dans ce cas, que de l'alcool et de l'acide cuminiques, c'est-à-dire les mêmes dérivés que ceux qui sont engendrés par une dissolution alcoolique de potasse caustique :

$$2C^{20}H^{12}O^2 + KHO^2 = C^{20}H^{11}KO^4 + C^{20}H^{14}O^2.$$

Les oxydants, l'acide chromique et le chlore humide par exemple, fournissent également de l'acide cuminique; il en est de même avec l'acide azotique. Toutefois, avec le permanganate de potassium, on obtient de l'*acide oxypropylbenzoïque*, $C^{20}H^{12}O^6$ (Meyer et Rosicki).

L'acide sulfurique concentré dissout le cuminol, en prenant une couleur d'un rouge foncé; une addition d'eau sépare une masse visqueuse, plus ou moins colorée. Avec le mélange nitrosulfurique, on peut préparer un dérivé nitré.

Additionné d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique, puis dissous dans l'alcool faible et chauffé à 120° pendant 15 heures, le cuminol se change en *acide phénylpropylglycolique*, $C^{22}H^{14}O^6$, corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 158°, solubles dans l'eau, mais surtout dans l'alcool et dans l'éther, et dont les sels barytique et calcique ont 4 molécules d'eau qu'ils perdent à 120° (Raab).

Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, il engendre un dérivé cristallisable, fusible à 135°, soluble dans l'alcool et dans l'éther, l'*hydrocuminoïne*, $C^{40}H^{26}O^4$: ce corps donne avec le trichlorure de phosphore un chlorure $C^{40}H^{24}Cl^2$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 184-185°, et que l'acide azotique concentré transforme en un dérivé oxygéné, fusible à 138°; la cuminoïne, $C^{40}H^{24}O^4$ (Raab).

D'après ce qui précède, le cuminol est bien un aldéhyde cuminique. D'ailleurs, il

se comporte vis-à-vis des réactifs comme l'aldéhyde benzylique, tandis qu'il est isomérique avec les principes oxygénés des essences d'anis (Anéthol), de fenouil, de badiane et d'estragon.

Il donne avec le chlore et le brome des produits de substitution, avec le perchlorure de phosphore, un dérivé analogue au chlorobenzol; avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un composé sulfuré, dans lequel l'oxygène est remplacé par du soufre, etc. Enfin, il se combine aux bisulfites alcalins.

Le *sulfite de cumyl-ammonium* est un sel qui cristallise en aiguilles.

Le *sulfite de cumyl-potassium* s'obtient en chauffant l'essence de cumin avec un soluté moyennement concentré de bisulfite de potassium ; par le refroidissement, il se dépose de petites paillettes brillantes qui s'altèrent au contact de l'eau, à moins que celle-ci ne renferme suffisamment de bisulfite potassique, car alors la dissolution s'effectue sans décomposition.

Le *sulfite de cumyl-sodium* se prépare comme le précédent. Il cristallise en aiguilles incolores, inodores, jaunissant avec le temps, contenant une molécule d'eau de cristallisation et répondant par conséquent à la formule

$$C^{20}H^{12}O^2.NaHS^2O^6 + H^2O^2.$$

Dérivés métalliques — Cumylures.

Le cuminol jouit, jusqu'à un certain point, de l'une des propriétés fondamentales des phénols, celle de s'unir aux métaux pour former des dérivés métalliques qui ont reçu le nom de *cumylures*.

Le *cumylure de potassium*, ou cuminol potassé, $C^{20}H^{11}KO^2$, prend naissance lorsque l'on chauffe l'aldéhyde cuminique, à l'abri de l'air avec du potassium : il y a dégagement d'hydrogène. Il se forme encore lorsque l'on chauffe la potasse solide au milieu de l'essence : il y a élimination d'eau et l'alcali se convertit en une masse gélatineuse, sans qu'aucun dégagement gazeux se manifeste :

$$C^{20}H^{12}O^2 + KHO^2 = H^2O^2 + C^{20}H^{11}KO^2.$$

Pour l'obtenir à l'état de pureté, on chauffe le cuminol avec le métal dans un petit creuset de platine, muni de son couvercle. On presse le produit de la réaction dans du papier Joseph, et, en le laissant séjourner dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré, on le débarrasse de l'aldéhyde encore libre qui a échappé à la réaction (Gerhardt et Cahours).

Le cumylure de potassium est une masse gélatineuse, amorphe, qui se transforme promptement à l'air en cuminate de potassium, et que l'eau décompose, dès la température ordinaire, l'hydrogène restant fixé sur une portion du cuminol régénéré.

Chauffé avec du chlorure de cumyle, il donne du chlorure de potassium et du *cumyle*, $C^{20}H^{10}O^2(C^{20}H^{12}O^2)$, corps qui bout vers 300°, en donnant de l'acide cuminique et d'autres produits moins oxygénés (Chiozza).

Avec le chlorure de benzoyle, on obtient une huile incristallisable, semblable au cumyle et qui se transforme partiellement en cette dernière substance lorsqu'on la

chauffe avec la potasse. Cette réaction est compliquée, car il se forme simultanément de l'acide benzoïque et de l'acide cuminique, ainsi qu'un autre composé qui apparaît au microscope sous forme de dendrites d'un blanc éclatant.

Le *cumylure de sodium* s'obtient en traitant par le sodium un soluté de cuminol dans le toluène :

$$2C^{20}H^{12}O^{2} + Na^{2} = C^{20}H^{11}NaO^{2} + C^{20}H^{13}KO^{2}.$$

Il se forme aussi, dans ce cas, un liquide huileux qui paraît être du cumyle ou cumylure de cumyle. En traitant le produit de la réaction par l'eau, on obtient du cuminol, de l'alcool cuminique et de la soude (Church).

Lorsqu'on fait réagir l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de cuminol, il se forme un corps de la formule $C^{32}H^{18}O^{4}$, à peine insoluble dans l'eau bouillante, cristallisant dans l'alcool en aiguilles bien définies, qui prennent une couleur violette au contact de l'acide sulfurique (Claus).

Dérivés chlorés, bromés et nitrés.

Lorsqu'on fait passer, à la lumière diffuse, un courant de chlore sec dans du cuminol parfaitement desséché, le gaz est absorbé avec dégagement d'acide chlorhydrique; le mélange se colore en rouge, s'échauffe, puis se décolore peu à peu, à mesure que l'opération touche à sa fin. En chassant ensuite, par un courant d'acide carbonique, le chlore et l'acide chlorhydrique dissous, il reste un liquide jaunâtre, plus dense que l'eau, doué d'une odeur forte, différente de celle de l'essence de cumin.

Ce produit de substitution $C^{20}H^{11}ClO^{2}$, que Gerhardt et Cahours désignent sous le nom de *chloro-cuminol*, est très altérable à l'air, surtout en présence de l'humidité : il rougit, se trouble légèrement et dégage de l'acide chlorhydrique, en fournissant du jour au lendemain des cristaux d'acide cuminique. Bouilli pendant quelques instants avec une lessive alcaline, il se dissout entièrement et les acides en précipitent de l'acide cuminique parfaitement pur ; le nitrate d'argent y occasionne également un abondant précipité de chlorure d'argent.

Il est probable que le chloro-cuminol est de l'*aldéhyde cuminique monochloré*, mélangé à une certaine quantité d'un chlorure acide, le *chlorure de cumyle*. En effet, récemment préparé, il n'est presque pas attaqué par l'ammoniaque, réactif qui transforme immédiatement le chlorure en cuminamide.

Quoi qu'il en soit, l'acide sulfurique concentré le dissout en prenant une couleur rouge cramoisi : il se dégage de l'acide chlorhydrique, et, au contact de l'air, il se dépose bientôt des cristaux d'acide cuminique.

Le *chlorure de cumyle*, $C^{20}H^{11}ClO^{2} = C^{20}H^{10}O^{2}(HCl)$, en atomes

$$C^{10}H^{11}ClO,$$

a été obtenu par Cahours en chauffant l'acide cuminique avec du perchlorure de phosphore. Dès la température de 50 à 60°, il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance et on isole le chlorure en recueillant les portions qui passent entre 150 et 160°.

C'est un liquide incolore, très mobile, ayant pour densité 1.07 à 15°, bouillant à 256-258° (Cahours).

Exposé à l'air humide, il se dédouble en acide chlorhydrique et en acide cuminique, transformation qui est rapide lorsqu'on le fait bouillir avec une lessive de potasse caustique.

Il s'échauffe considérablement au contact de l'alcool, en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'éther éthylcuminique; avec le gaz ammoniac, il se transforme en cuminamide; avec l'aniline, en phénylcuminamide et en chlorhydrate d'aniline, etc. Il est donc l'analogue du chlorure de benzoyle.

Le *chlorure de cumylène* ou *chlorocumol*, $C^{20}H^{12}Cl^2$, a été découvert par Cahours en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde cuminique.

Il bout à 255-260° (Cahours), à 255°, en se décomposant légèrement (Tuttscheff). La potasse ne l'attaque pas, du moins à la température ordinaire. Il n'a pas fourni de réactions nettes avec l'ammoniaque, le sulfure d'ammonium et le sulfhydrate de potassium; mais l'oxyde d'argent humide le change en chlorure d'argent et en cuminol (Tuttschef), et l'éthylate de sodium paraît susceptible de reproduire également le générateur (Sieveking). Enfin, l'acétate et le benzoate d'argent le transforment en acétate et en benzoate cumylénique.

Le brome se comporte exactement de la même manière que le chlore vis-à-vis du cuminol, soit à l'état sec, soit à l'état humide. Dans le premier cas, il se produit du *bromo-cuminol*, constitué probablement par un mélange d'aldéhyde bromé et de bromure de cumyle, car il se transforme avec facilité, au moins partiellement, en acide bromhydrique et en acide cuminique; dans le second, il se forme, en outre, directement de l'acide cuminique.

L'*aldéhyde cuminique mononitré*, $C^{20}H^{11}(AzO^4)O^2$, en atomes

$$C^9H^{10}(AzO^2).CHO,$$

a été préparé par Lippmann et Strecker en attaquant le cuminol, à basse température, par un mélange nitro-sulfurique formé de 1 p. d'acide azotique pour 2 p. d'acide sulfurique. En versant le produit de la réaction dans l'eau, il se précipite une masse cristalline que l'on purifie par un lavage à l'alcool, puis en la combinant au bisulfite de sodium.

Ce dérivé nitré se présente sous la forme de cristaux clinorhombiques, fusibles à 54°. Il se forme, en même temps, un produit liquide, qui ne se combine pas aux bisulfites et qui constitue sans doute une modification isomérique.

Autres dérivés du cuminol.

Traité par l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, au bain-marie ou même à la température ordinaire, le cuminol se change en *hydrocuminamide*, $C^{60}H^{36}Az^2$, en atomes

$$C^{30}H^{36}Az^2 = Az^2(C^{10}H^{12})^3.$$

C'est un liquide épais que la chaleur transforme en une base isomère, à la température de 120-130°, base que l'on obtient d'ailleurs directement en chauffant à cette température, pendant quelques jours, l'ammoniaque aqueuse et le cuminol.

Cette base, lavée d'abord à l'eau froide, puis à l'éther, cristallise dans l'alcool et surtout dans la benzine, en petits cristaux fusibles à 205°, fort peu solubles dans l'eau, solubles dans les hydrocarbures et dans 28 p. d'alcool bouillant.

Son sulfate cristallise en aiguilles fusibles à 192°, peu solubles dans l'eau (Borodin).

Le *cuminyl-diacétamide*, $C^{28}H^{20}Az^{2}O^{4}$, en atomes

$$C^{14}H^{20}Az^{2}O^{2} = C^{9}H^{11}CH(AzH.C^{2}H^{3}O^{2})^{2},$$

s'obtient en chauffant directement le cuminol avec l'acétamide, à la température de 170-180° (Raab).

Il est constitué par de petites aiguilles fusibles à 212°, très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se dédouble en cuminol, chlorure d'ammonium et acide acétique.

Le *cuminyl-dibenzamide*, $C^{48}H^{24}Az^{2}O^{4}$, en atomes

$$C^{24}H^{24}Az^{2}O^{2} = C^{9}H^{11}.CH(AzH.C^{7}H^{5}O)^{2},$$

se forme en chauffant directement le cuminol avec la benzamide.

Aiguilles fusibles à 224°, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool froid (Raab).

Le *cuminyl-uréthane* a été préparé par Bischoff au moyen du cuminol et de l'uréthane, en présence de l'acide chlorhydrique.

C'est un corps cristallin, peu soluble dans l'éther, très soluble à chaud dans l'alcool.

D'après Engelhardt et Latschinow, lorsqu'on chauffe le chlorure de cuminyle, $C^{20}H^{12}Cl^{2}$, avec le thymol et la potasse caustique, on obtient un dérivé éthéré qui répond à la formule $C^{60}H^{38}O^{4}$, en atomes

$$C^{30}H^{38}O^{2} = C^{9}H^{11}.CH(O.C^{10}H^{13})^{2},$$

corps qui cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 157°, et qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^{12}O^{2} + 2C^{20}H^{14}O^{2} - H^{2}O^{2} = C^{60}H^{38}O^{4} = C^{20}H^{10}(C^{20}H^{14}O^{2})^{2}.$$

Avec l'acétate d'argent, le même chlorure donne un *cuminol diacétique*, corps cristallisé qui a pour formule $C^{18}H^{18}O^{8}$, en atomes

$$C^{9}H^{11}CH(C^{2}H^{3}O^{2})^{2},$$

et qui se forme d'après l'équation

$$C^{20}H^{12}Cl^{2} + 2C^{4}H^{3}AgO^{4} = 2AgCl + C^{20}H^{10}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}.$$

En remplaçant l'acétate par le benzoate d'argent, on obtient semblablement un *cuminol dibenzoïque*, $C^{20}H^{10}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 88° (Tüttschew).

2°

ALDÉHYDE ISOCUMINIQUE.

Cet aldéhyde, ainsi que les suivants, a été obtenu par Etard en décomposant par l'eau froide le dérivé organochromique du cymène, $C^{20}H^{14}2Cr^{2}O^{4}Cl^{2}$:

$$C^{20}H^{14}2Cr^{2}O^{4}Cl^{2} + H^{2}O^{2} = 2Cr^{2}O^{4} + 4HCl + C^{20}H^{12}O^{2}.$$

On l'isole par distillation avec la vapeur d'eau, ou mieux encore en l'enlevant par agitation avec de l'éther.

On obtient ainsi une huile que l'on combine au bisulfite de sodium. Après plusieurs cristallisations fractionnées, on isole deux composés bisulfitiques inégalement solubles : le moins soluble, distillé avec une solution de carbonate de soude, régénère l'*aldéhyde isocuminique*, tandis que la seconde, soumise au même traitement, donne l'*aldéhyde térécuminique*.

L'aldéhyde isocuminique est un corps qui se concrète dans le col de la cornue et qui ressemble au camphre ordinaire par l'ensemble de ses caractères physiques et organoleptiques. Il fond à 80° et bout vers 220°.

Abandonné à l'air pendant quelque temps, il s'oxyde et se change en *acide isocuminique*. Cet acide est en aiguilles dures, brillantes, fusibles à 51°; il cristallise aisément dans l'eau; son sel ammoniacal donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, caillebotté, qui ne tarde pas à se transformer en écailles cristallines.

3°

ALDÉHYDE TÉRÉCUMINIQUE.

On a vu plus haut que ce composé prend naissance en même temps que l'aldéhyde isocuminique et que l'on peut l'extraire, à l'état de liberté, au moyen de la combinaison bisulfitique relativement soluble ; on n'obtient que cette dernière au moyen du cymène ayant pour origine le térébenthène lévogyre.

L'aldéhyde térécuminique passe dans le récipient sous forme d'une huile limpide, d'une odeur agréable qui rappelle celle du cumin. Il bout à 219-220° (non corrigé). Il s'oxyde difficilement à l'air ; car, au bout de quelques mois, une petite portion seulement s'est transformée en un acide fusible à 128-129°. Traité par la potasse en fusion, il donne de l'acide para-toluique, fusible à 176° (Etard).

4°

ALDÉHYDE PHÉNÉTYLACÉTIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{12}O^2 = C^{12}H^4[C^4H^4(C^4H^4O^2)]$
Atom . . . . $C^{10}H^{12}O = C^2H^5.C^6H^4.CH^2.CHO$.

Ce corps a été obtenu en décomposant par l'eau la combinaison chlorochromique de la diéthylbenzine, $C^{12}H^4[C^4H^4(C^4H^6)]2Cr^2O^4Cl^5$. Il possède une odeur de cumin, se combine aux bisulfites, réduit l'azotate d'argent ammoniacal à l'état de miroir métallique. Il bout vers 220°, mais en se décomposant partiellement, de telle sorte qu'il est nécessaire, pour l'obtenir pur, de le distiller avec la vapeur d'eau, après l'avoir combiné au bisulfite de sodium. Son étude est encore incomplète.

ALDÉHYDES

$C^{2n}H^{2n-10}O^2$

ALDÉHYDE CINNAMIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^8O^2 = C^{14}H^4(C^4H^4O^2)$.
Atom. . . . . ~~C^9H^5O~~ $= C^6H^6{:}CH.CH.CHO$.
C9H8O

Syn. : *Hydrure de Cinnamyle — Cinnamol.*

Cet aldéhyde aromatique, qui existe dans plusieurs végétaux, notamment dans les écorces des *Cinnamomum*, constitue en grande partie les essences de Chine et de Ceylan, retirées des *Laurus cinnamomum* et *zeylanicum*.

Il a été obtenu :

1° Dans l'oxydation de la styrone par la mousse de platine (Strecker);

2° En distillant un mélange de cinnamate et de formiate de calcium (Piria);

3° En faisant digérer de la fibrine ou du tissu pancréatique (Ossikovszki);

4° En traitant par l'acide chlorhydrique un mélange d'acétaldéhyde et d'essence d'amandes amères (Chiozza) :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4 = H^2O^2 + C^{18}H^8O^2.$$

Pour le préparer à l'état de pureté, on traite l'essence de cannelle par l'acide nitrique concentré, à l'abri de l'humidité. Il se produit une masse cristalline que l'on presse entre des feuilles de papier buvard, afin d'absorber l'hydrocarbure liquide qui l'accompagne ; il suffit alors de traiter cette masse ainsi purifiée par de l'eau pour mettre l'aldéhyde en liberté.

Bertagnini préfère agiter l'essence avec une solution de bisulfite de potassium, sel qui donne aisément une combinaison cristallisée, peu soluble dans l'alcool froid ; on dessèche le produit solide, on le lave avec de l'alcool ordinaire, puis on le traite

par de l'acide sulfurique dilué : sous l'influence d'une douce chaleur, il se dégage de l'acide sulfureux en abondance et l'hydrure de cinnamyle vient se rassembler à la surface du liquide, sous forme d'une couche huileuse. Ce procédé est avantageux, car non seulement il ne donne pas lieu à des pertes, mais il permet en outre de retirer le carbure térébénique des eaux mères alcooliques.

L'aldéhyde cinnamique est un liquide huileux, d'une densité légèrement supérieure à celle de l'eau. Récemment préparé, il est incolore, mais il jaunit rapidement à l'air en se résinifiant et en devenant acide : il absorbe l'oxygène et se change partiellement en acide cinnamique :

$$C^{18}H^8O^2 + O^2 = C^{18}H^8O^4.$$

Il dissout avidement l'acide chlorhydrique gazeux, pour former sans doute une combinaison analogue à celle qu'il donne avec l'acide azotique, car la limite de la réaction paraît répondre à la formule $C^{18}H^8O^2.HCl$; le soluté prend une couleur verte et s'épaissit peu à peu (Dumas et Péligot).

L'acide sulfurique agit énergiquement sur lui, même à froid, et le résinifie.

Attaqué à chaud par l'acide azotique, il dégage des vapeurs rutilantes, de l'essence d'amandes amères, et, en épuisant l'action, de l'acide benzoïque reste comme résidu.

Il est soluble dans les alcalis caustiques, la potasse, la soude, la baryte, solutés qui l'abandonnent à l'état de liberté, sans altération, lorsqu'on les sature par de l'acide sulfurique étendu.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, il se change en cinnamate de potassium, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^{18}H^8O^2 + KHO^2 = C^{18}H^7KO^4 + H^2;$$

ou même un mélange de benzoate et d'acétate, si l'on pousse plus loin la réaction :

$$C^{18}H^7KO^4 + KHO^2 + H^2O^2 = C^4H^3KO^4 + C^{14}H^5KO^4 + H^2.$$

Avec le gaz ammoniac, on obtient un dérivé azoté, la cinnhydramide; avec une dissolution bouillante de chlorure de chaux, du benzoate de calcium.

Le chlore réagit sur l'aldéhyde cinnamique, comme on le verra plus loin.

Le perchlorure de phosphore agit énergiquement aussi : il se dégage de l'acide chlorhydrique et le mélange prend une consistance visqueuse; à la distillation, il ne passe que peu de liquide, la plus grande partie du produit restant dans la cornue, sous forme d'une masse charbonneuse.

De l'eau distillée de cannelle, abandonnée à basse température avec de l'iode et de l'iodure de potassium, laisse déposer des cristaux ayant pour formule

$$C^{18}H^8O^2.3I.IK.$$

Ces cristaux, fusibles à 22°,5, sont solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'eau les décompose en mettant l'aldéhyde en liberté ; toutefois, un excès d'iodure de potassium s'oppose à cette décomposition (Apjohn).

Les bisulfites alcalins s'unissent aisément à l'aldéhyde cinnamique, surtout celui de potassium (Bertagnini).

Le *sulfite de cinnamyl-ammonium*, $C^{18}H^8O^2.S^2(H.AzH^3)O^2$, s'obtient en dissolvant l'essence dans le bisulfite d'ammoniaque. Il se produit une liqueur oléagineuse qui se prend au bout de peu de temps en une masse cristalline.

Le *sulfite de cinnamyl-potassium*, $C^{18}H^8O^2.S^2HKO^6$, se forme directement lorsque l'on ajoute de l'essence de Chine ou de Ceylan à 3 ou 4 fois son volume d'une dissolution de bisulfite de potassium. On sépare la masse solide, composée de petites écailles, de l'eau mère qui la baigne, on la fait sécher sur un entonnoir, puis, après l'avoir lavée à l'alcool pour entraîner l'hydrocarbure qu'elle retient encore, on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Cette combinaison, qui est alors en belles paillettes enchevêtrées d'un éclat argentin, est presque sans odeur et ne s'altère pas sensiblement à l'air. Elle est soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'éther, à peine soluble dans les solutions concentrées de bisulfites et dans l'alcool froid; elle se dissout au contraire aisément dans l'alcool bouillant, mais cette solution se décompose en partie par une ébullition prolongée, décomposition qui est rapide sous l'influence des acides dilués.

Chauffé seul dans un petit tube, le sulfite de cinnamyl-potassium dégage de l'eau, du gaz sulfureux et de l'essence régénérée qui, au contact de l'air, se change en acide cinnamique.

Le brome et l'iode se dissolvent dans sa solution aqueuse, sans la colorer, mais en transformant l'acide sulfureux en acide sulfurique et en mettant l'aldéhyde en liberté. Un excès de brome donne naissance à une substance solide, fusible dans l'eau chaude, douée d'une légère odeur aromatique.

Le *sulfite de cinnamyl-sodium*, $C^{18}H^8O^2.S^2NaHO^6$, s'obtient comme le précédent, à l'aide d'une solution de bisulfite de sodium; la température s'élève et il se produit aussitôt une masse cristalline fibreuse, qui redevient liquide avec le temps. Il se produit alors une huile qui ne se concrète plus ni par les bisulfites, ni par l'acide nitrique; en outre, à l'évaporation spontanée, la liqueur fournit du sulfate de soude, des mamelons opaques et cristallins, et, en dernier lieu, de longues aiguilles minces, groupées en sphères.

Nitrate d'hydrure de cinnamyle.

Équiv. . . . . . . $C^{18}H^8O^2.AzHO^6$.
Atom. . . . . . . $C^9H^8O.AzHO^3$.

On a vu plus haut qu'il prend naissance lorsque l'aldéhyde cinnamique est additionné d'acide nitrique concentré. C'est une masse cristalline, constituée par des lamelles ordinairement jaunâtres, que l'on égoutte simplement sur du papier buvard.

On peut se servir de l'essence du commerce, tant de celle de Chine que de celle de Ceylan, et ce n'est souvent qu'au bout de deux ou trois heures que la cristallisation se manifeste, mais alors le produit ne se solidifie jamais complètement comme avec l'aldéhyde pur, sans doute par suite de la présence du carbure térébénique, analogue à ceux que l'on rencontre dans presque toutes les essences naturelles. En raison de cette circonstance, il se dépose de longs cristaux transparents

en prismes obliques à base rhomboïdale. Ces cristaux égouttés peuvent être conservés pendant quelques heures, mais sous l'influence de la moindre chaleur ou de l'humidité atmosphérique, ils disparaissent rapidement.

Traité par l'eau, ce nitrate abandonne de l'essence pure, car celle-ci se prend immédiatement en masse cristalline au contact de l'acide azotique.

Conservé dans des flacons mal bouchés, il se transforme bientôt en une liqueur rouge, qui répand l'odeur caractéristique des amandes amères; en y ajoutant alors de l'ammoniaque, on obtient du nitrate d'ammonium et une résine rouge, tandis qu'une affusion d'eau donne lieu à un précipité d'acide *cinnamique*.

Dérivés chlorés.

Aldéhyde cinnamique tétrachloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^4Cl^4O^2$
{ Atom. . . . . $C^9H^4Cl^4O$.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans l'aldéhyde cinnamique, il y a élévation de température, avec dégagement d'acide chlorhydrique; le liquide brunit d'abord, se décolore ensuite, s'épaissit de plus en plus; en chauffant alors doucement, on voit reparaître l'acide chlorhydrique, puis, la température s'élevant progressivement, l'essence distille lentement dans la vapeur de chlore; elle passe liquide, très fluide, peu colorée d'abord, tandis qu'il reste dans la cornue un résidu noirâtre assez abondant. On peut reprendre le produit distillé, le soumettre de nouveau à l'action du chlore, le faire bouillir, le distiller à plusieurs reprises, sans qu'il reste de résidu.

En répétant quatre ou cinq fois cette opération, et en négligeant les produits intermédiaires qui prennent évidemment naissance, on obtient finalement, dans le récipient, de longues aiguilles incolores, qu'il suffit d'égoutter sur du papier et de faire cristalliser dans l'alcool pour les avoir tout à fait pures.

C'est le *chlorocinnose* de Dumas et Péligot ou *hydrure de cinnamyle* quadrichloré, $C^{18}H^4Cl^4O^2$.

Exposé à une douce chaleur, cet aldéhyde tétrachloré fond, puis se sublime sans éprouver d'altération. L'acide sulfurique concentré, même bouillant, ne l'attaque pas; il peut être volatilisé dans un courant d'ammoniaque, sans subir de décomposition.

Il est évident que sa formation est précédée de celle de dérivés moins chlorés, dont le premier terme doit être un chlorure acide, analogue au chlorure de benzoyle. En effet, au début de l'action, on peut recueillir, à un moment donné, une petite quantité d'un liquide que l'eau transforme en acide chlorhydrique et en acide cinnamique, que l'ammoniaque gazeuse change en une masse solide cristallisée, etc.

D'ailleurs, en attaquant l'acide cinnamique par le perchlorure de phosphore, Claisen et Autweiler ont obtenu un chlorure qui distille à 170-171°, sous la pression de 58 millimètres, et qui se solidifie avec le temps sous la forme d'une masse cris-

talline, fusible à 35-36°. Ce corps présente la composition du *chlorure de cinnamyle*,

$$C^{18}H^7ClO^2.$$

Chauffé à 100° avec du cyanure d'argent, il se transforme en *cyanure de cinnamyle*,

$$C^{18}H^7(C^2Az)O^2,$$

corps qui cristallise en prismes fusibles à 114-115°, que l'acide chlorhydrique concentré, en solution acétique, change en *cinnamyl-formiamide*. Cet amide cristallise en feuillets fusibles à 129-130°; une solution étendue de potasse le transforme à chaud en acide cinnamylformique, acide que l'on obtient plus aisément encore en saturant par l'acide chlorhydrique gazeux un mélange en proportions équivalentes d'acide pyruvique et d'essence d'amandes amères :

$$C^{14}H^6O^2 + C^6H^4O^6 = H^2O^2 + C^{14}H^4(C^6H^4O^6).$$

Cinnhydramide.

Formules { Équiv. . . . . $C^{54}H^{24}Az^2$
Atom. . . . . $C^{27}H^{24}Az^2 = Az^2(C^6H^5.C^3H^3)^3$

Syn. : *Hydrure d'azocinnamyle.* — *Hydrocinnamide.*

Lorsque l'on soumet l'aldéhyde cinnamique à l'action d'un courant gazeux d'ammoniaque, il s'épaissit considérablement; en dissolvant à chaud cette masse épaisse dans un mélange d'alcool et d'éther, Laurent a obtenu, par le refroidissement, de belles aiguilles qui prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^{18}H^8O^2 + 2AzH^3 = 3H^2O^2 + C^{54}H^{24}Az^2.$$

C'est un corps incolore, inodore, insoluble dans l'eau, qui cristallise en prismes droits à base rectangulaire. Il fond aisément et se solidifie ensuite en une masse vitreuse, ne présentant pas trace de cristallisation. A la distillation, on observe la formation d'un corps solide et d'un produit huileux.

L'acide chlorhydrique bouillant ne le décompose pas et il paraît en être de même de la potasse alcoolique; l'acide azotique le décompose à chaud en donnant une matière fusible dans l'eau bouillante.

Traité par l'acide sulfhydrique, en solution ammoniacale, il fournit du sulfhydrate d'ammoniaque et une poudre farineuse, constituant le *thiocinnamol* ou *hydrure de sulfocinnamyle* (Cahours) :

$$C^{54}H^{24}Az^2 + 3H^2S^2 = 2AzH^3 + 3C^{18}H^8S^2.$$

Cinnamol-uréthane.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{20}Az^2O^8 = C^{18}H^6[C^6H^4(C^2AzH^3O^4)]^2$
Atom. . . . . $C^{15}H^{20}Az^2O^4 = C^9H^8(AzH.CO^2.C^2H^5)^2.$

L'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, dans une solution chaude

d'aldéhyde cinnamique et d'uréthane, détermine la formation d'aiguilles microscopiques qui fondent à 135-143°. Il faut éviter la présence d'un excès d'acide chlorhydrique, qui dédouble cette combinaison; celle-ci étant insoluble dans l'éther, on peut utiliser ce menstrue pour enlever les produits non combinés.

Le *cinnamol-uréthane* est soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Chauffé avec de l'eau, il se dédouble en ses générateurs, mais cette décomposition est beaucoup plus facile sous l'influence des acides étendus (Bischoff).

ALDÉHYDES

$(C^{2n}H^{2n-14}O^2)$

ALDÉHYDES NAPHTOÏQUES

Formules { Équiv. . . . . $C^{22}H^8O^2$
{ Atom . . . . $C^{11}H^8O = C^{10}H^7.CHO$.

Syn. : *Naphtaldéhydes*.

Dans un premier mémoire, Battershall a décrit un aldéhyde naphtoïque impur, car ce corps laisse déposer avec le temps des cristaux isolés, tandis que la plus grande partie du produit conserve l'état liquide, ce qui paraît dû à ce que la matière première, l'acide naphtoïque, était mélangé à de l'acide isonaphtoïque (β-naphtoïque). Ces deux acides sont d'ailleurs faciles à séparer au moyen de leurs sels de chaux, qui sont très inégalement solubles.

Le naphtoate de calcium pur, distillé avec du formiate de chaux, ne fournit pas trace d'aldéhyde naphtoïque, résultat qui paraît devoir être attribué à la facile décomposition de ce sel, puisque l'on n'obtient que de la naphtaline. Mais ce qui est plus inattendu, c'est que si le sel retient un peu de β-naphtoate, il semble prendre part à la réaction pour donner un aldéhyde liquide.

Le β-naphtoate de calcium, traité par le formiate de calcium, fournit un aldéhyde volatil qui se concrète en cristaux d'un blanc éclatant, et que l'on purifie en le faisant passer par sa combinaison avec le bisulfite de sodium :

$$C^{22}H^7CaO^4 + C^2CaHO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{22}H^8O^2.$$

C'est un corps presque insoluble dans l'eau froide, notablement soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il cristallise en grandes lames fusibles à 59°,5.

Le permanganate de potassium le transforme en acide isophtalique, tandis que l'acide nitrique le convertit en un composé nitré, non acide. Sous l'influence de l'amalgame de sodium, il engendre un composé cristallisable.

Dissous dans l'alcool ammoniacal, il abandonne, au bout de quelques jours, de petits cristaux durs, analogues à l'hydrobenzamide :

$$3C^{22}H^8O^2 + 2AzH^3 - 3H^2O^2 = C^{66}H^{24}Az^2.$$

En atomes :

$$C^{33}H^{24}Az^{3} = Az^{2}(C^{10}H^{7}.CH)^{3}.$$

C'est l'*hydronaphtamide* ou *hydroïsonaphtamide*.

Ce dérivé azoté est à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les acides étendus reproduisent les générateurs, dédoublement qui se produit même, à la longue, avec l'alcool bouillant. Il fond à 146-150°, en se transformant en une masse vitreuse jaune.

ALDÉHYDES

$C^{2n}H^{2n-16}O$

ALDÉHYDE DIPHÉNYLACÉTIQUE

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{28}H^{12}O^{2} = C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{2}]$
{ Atom. . . . . . . $C^{14}H^{12}O = (C^{6}H^{5})^{2}.CH.CHO.$

D'après Breuer et Zincke, lorsque l'on attaque à l'ébullition l'hydrobenzoïne ou l'isohydrobenzoïne par l'acide sulfurique étendu, chacun de ces deux alcools donne deux composés, l'un liquide, l'autre solide, répondant à la formule commune $C^{28}H^{12}O^{2}$ et résultant d'une déshydratation :

$$C^{28}H^{14}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{28}H^{12}O^{2}.$$

Ces deux combinaisons liquides, que les auteurs considèrent comme identiques, fournissent du benzophénone par oxydation et semblent répondre à l'aldéhyde diphénylacétique : ils réduisent facilement le nitrate d'argent ammoniacal et se combinent au bisulfite de sodium pour former un composé cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Toutefois, la potasse alcoolique leur fait éprouver une décomposition complexe, car il se forme une série de dérivés : un corps résineux, du benzhydrol, du diphénylméthane, de petites quantités d'acide benzoïque, de l'acide diphénylacétique.

Quoi qu'il en soit, ces deux liquides s'altèrent assez facilement au contact de l'eau et laissent déposer de petits cristaux brillants, fusibles à 212-214°, s'ils proviennent de l'hydrobenzoïne, mais fusibles à 167-168° seulement, lorsqu'ils dérivent de l'isohydrobenzoïne, ce qui semblerait indiquer qu'il n'y a pas identité entre les deux aldéhydes.

Peut-être faut-il considérer les produits de déshydratation des alcools stilbéniques comme des pinacolines, les deux liquides étant des *pinacolines*-β qui ont pour formule $C^{28}H^{12}O^{2}$, les deux solides étant des *α-pinacolines*, répondant à la formule double $(C^{28}H^{12}O^{2})$.

CHAPITRE VI

ALDÉHYDES DIATOMIQUES PROPREMENT DITS.

On rangera ici sous cette dénomination les aldéhydes qui donnent les alcools diatomiques et qui possèdent deux fois la fonction aldéhydique.

Tel est le cas du *glyoxal*, dérivé du glycol, par perte de deux molécules d'hydrogène :

$$C^4H^6O^4 - 2H^2 = C^4H^2O^4,$$

c'est-à-dire,

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) - 2H^2 = C^4H^2(-O)(-O).$$

En ne perdant qu'une molécule d'hydrogène, le glycol engendre un premier dérivé aldéhydique, l'*aldéhyde glycolique*,

$$C^4H^2(H^2O^2)(-O^2),$$

corps qui appartient à la série des aldéhydes à fonctions mixtes, car il est à la fois alcool et aldéhyde.

Les aldéhydes diatomiques doivent être aussi nombreux que les alcools diatomiques eux-mêmes, mais leur étude est peu avancée et l'on ne s'occupera que des 3 corps suivants :

1° L'aldéhyde	oxalique.	$C^4H^2O^4$
2° —	succinique.	$C^8H^6O^4$
3° Les —	phtalique et téréphtalique. .	$C^{16}H^6O^4$.

I

ALDÉHYDE OXALIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^4H^2O^4 = C^4H^2[(O)(-O)]$
{ Atom. . . . . $C^2H^2O^2 = CHO.CHO$.

Syn. : *Glyoxal*.

L'aldéhyde oxalique a été découvert par Debus en oxydant l'alcool par l'acide azotique étendu. Dans cette réaction complexe, il se produit encore, entre autres dérivés, de l'acide glyoxylique. Ces deux corps prennent également naissance dans l'oxydation ménagée du glycol, ainsi que les acides glycolique et oxalique.

Pour le préparer, on verse dans un vase cylindrique étroit 550 centimètres cubes d'alcool à 80° sur 450 centimètres cubes d'acide azotique, d'une densité de 1,38, en évitant avec soin le mélange des deux couches. On laisse réagir lentement le tout, jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager des bulles gazeuses. Le produit de la réaction est neutralisé par de la chaux, évaporé et précipité par l'alcool, ce qui permet de séparer les acides glyoxylique, glycolique et oxalique à l'état de sels calcaires. Le liquide étant alors convenablement concentré, on le traite par le bisulfite de sodium, ce qui fournit un corps cristallisé, ayant pour formule

$$C^4H^2O^4.S^2NaHO^6.$$

Ce corps étant transformé en sel barytique, on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique dilué : il ne reste plus qu'à filtrer et à concentrer pour avoir le glyoxal à l'état de pureté.

D'après Liubawin, dans la préparation du glyoxal par la méthode de Debus, il est plus avantageux de remplacer l'alcool par une solution aqueuse d'aldéhyde à 50 pour 100, car cette dernière peut fournir jusqu'à son propre poids de la combinaison du glyoxal avec le bisulfite de sodium. Ici, l'oxydation paraît précédée de la transformation de l'aldéhyde en paraldéhyde, dernière substance qui donne, sous l'influence de l'acide azotique, un rendement supérieur à la première d'un tiers environ. Avec l'aldéhyde, 25 pour 100 se transforment en glyoxal et 20 pour 100 en acide acétique. Il se dégage lentement un mélange gazeux, qui est principalement formé d'azote, de protoxyde d'azote et d'acide carbonique.

Lorsque l'on traite le glycol étendu d'eau par l'acide nitrique, puisque l'on évapore le liquide au bain-marie, jusqu'en consistance sirupeuse, le résidu renferme de l'acide glycolique et de l'acide oxalique (Wurtz), mais on y rencontre aussi de l'acide glyoxylique et un corps qui possède les réactions du glyoxal (Debus).

Le glyoxal se présente, sous la forme d'une masse solide, amorphe, transparente, ordinairement jaunâtre, déliquescente, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse se trouble par l'acétate de plomb et précipite alors abondamment par l'ammoniaque; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, avec formation d'un miroir métallique. La solution éthérée fournit avec l'ammoniaque un précipité blanc de *glyoxal-ammoniaque*.

Les alcalis caustiques transforment immédiatement le glyoxal en glycolates :

$$C^4H^2O^4 + CaHO^2 = C^4H^3Ca^6.$$

Une solution aqueuse, évaporée au bain-marie avec une petite quantité d'acide azotique, laisse un résidu d'acide glyoxylique :

$$C^4H^2O^4 + O^2 = C^4H^2O^6.$$

En présence d'un excès d'acide, il y a formation d'acide oxalique :

$$C^4H^2O^4 + 2O^2 = C^4H^2O^8.$$

Le glycol, le glyoxal et l'acide oxalique présentent d'ailleurs entre eux les mêmes relations que celles qui existent entre l'alcool, l'aldéhyde et l'acide acétique :

Alcool éthylique. .	$C^4H^6O^2$	Aldéhyde. .	$C^4H^4O^2$	Acide acétique. .	$C^4H^4O^4$
Glycol.	$C^4H^6O^4$	Glyoxal. . .	$C^4H^2O^4$	— oxalique. .	$C^4H^2O^8$.

Traité par l'acide cyanhydrique, en présence de l'acide chlorhydrique, le glyoxal se transforme en un acide qui possède la composition de l'acide paratartrique :

$$C^4H^2O^4 + 2C^2AzH + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^8H^6O^{12}.$$

Cet acide, que Schœyen a décrit sous le nom d'*acide glycotartrique* pour rappeler son origine, est déliquescent, stable à 100°; au-dessus de cette température, il se décompose et répand une odeur de caramel.

Les sels alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, Strecker l'identifie avec l'acide paratartrique, obtenu par Kékulé en partant de l'acide bibromosuccinique.

Pinner a préparé l'*acétal* du glyoxal,

$$C^4H^2O^4[C^4H^4(C^4H^6O^2)]^2$$

en atomes,

$$CH(O.C^2H^5)^2CH(O.C^2H^5)^2$$

en faisant réagir l'éthylate de sodium sur le dichloracétal.

C'est un liquide plus léger que l'eau, insoluble dans ce véhicule, bouillant vers 80°, que les acides décomposent facilement.

En sa qualité d'aldéhyde diatomique, le glyoxal s'unit à deux molécules de bisulfite pour former des combinaisons cristallisées.

Le *sulfite de glyoxal-ammonium* $C^4H^2O^4 2(S^2HAzH^4O^6) + H^2O^2$, en atomes,

$$C^2(AzH^4)^2O^2.S^2O^6 + H^2O,$$

cristallise en petits prismes brillants.

Le *sulfite de glyoxal-sodium*, $C^4H^2O^4(S^2NaHO^6)^2 + H^2O^2$, en atomes,

$$C^2H^2O^2.2NaHSO^3 + H^2O^2,$$

est en petits cristaux durs, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sulfite de glyoxal-barynm*, $C^4H^2O^4(NaBaS^2O^6)^2 + 5Aq$; en atomes,

$$2[C^2H^2O^2.BaH^2(SO^3)^2] + 5H^2O$$

qui sert d'intermédiaire dans la préparation du glyoxal, est en cristaux durs que l'on obtient par double décomposition au moyen du composé sodique.

Lorsque l'on dissout le glyoxal dans 5 à 6 fois son volume d'acide acétique et que l'on fait passer dans le soluté un courant d'acide chlorhydrique sec, puisque l'on abandonne le tout en tubes scellés dans un endroit chaud, il se forme au bout de quelques jours une masse blanche, qui présente l'apparence de la fibrine gonflée; lavée à l'eau, elle se contracte et présente, après dessiccation, l'aspect d'une poudre d'un blanc éclatant, se comportant entre les doigts à la manière de la fécule, avec laquelle elle présente une grande ressemblance.

D'après H. Schiff, ce corps est un hydrate d'hexaglyoxal :

$$C^{24}H^{14}O^{26} = 6(C^4H^2O^4)H^2O^2.$$

Il est insoluble dans l'eau et dans les dissolvants ordinaires, l'alcool froid, l'éther, la benzine, etc.

L'alcool bouillant, les acides sulfurique, nitrique, acétique, en dissolvent de petites quantités, qui sont précipitées par une affusion d'eau.

Chauffé avec de l'anhydride acétique, il donne un dérivé,

$$(C^4H^2O^4)^6(C^4H^4O^4),$$

qu'il est difficile de distinguer à première vue de son générateur, dont il possède les propriétés.

Avec le chlorure de benzoyle, on obtient un dérivé monobenzoïque,

$$(C^4H^2O^4)^6(C^{14}H^6O^4),$$

qui présente les mêmes caractères.

DÉRIVÉS AZOTÉS.

1°

GLYCOSINE.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^6Az^4$
Atom . . . . $C^6H^6Az^4 = Az^2(C^4H^2)^3$.

Lorsque l'on chauffe à 60-70° une solution sirupeuse de glyoxal avec 3 fois son volume d'une solution concentrée et chaude d'ammoniaque, le mélange se colore en brun foncé, une légère effervescence se manifeste et il se dépose, au bout de quelques minutes, des aiguilles cristallines ; on maintient la température constante, tant que le dépôt continue à se former. On purifie ce dernier en le dissolvant dans de l'acide chlorhydrique très étendu, décolorant au moyen du charbon animal et filtrant : l'ammoniaque, ajoutée par petites parties, précipite de nouveau la matière sous forme cristalline. On recommence au besoin l'opération, de manière à obtenir un corps parfaitement incolore. C'est un dérivé azoté, auquel Debus a donné le nom de glycosine.

La glycosine est une poudre légère, blanche, formée de petits prismes striés et tronqués. Lorsqu'on la pulvérise, elle devient fortement électrique, au point d'être projetée hors du mortier. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise sans fondre et sans laisser de résidu ; à la chaleur d'un bain de sable et entre deux verres de montre, elle se sublime en magnifiques aiguilles, grasses au toucher, sans odeur, ni saveur.

Elle est à peu près insoluble dans l'eau froide, et la petite quantité dissoute à l'ébullition se dépose par le refroidissement en longs cristaux aiguillés. Elle est soluble dans les acides chlorhydrique et acétique; le soluté chlorhydrique, concentré au bain-marie, donne, par un refroidissement lent, un chlorhydrate cristallisé qui possède les caractères suivants : il précipite en blanc par le nitrate d'argent, le sublimé, les alcalis, l'oxalate d'ammoniaque ; en vert par le chlorure de

cuivre. L'iodure de potassium et le chlorure ferrique sont sans action. Le sel double qu'il forme avec le chlorure platinique,

$$C^{12}H^6Az^4.2HCl.Pt^2Cl^4$$

est une poudre cristalline d'un beau jaune, peu soluble dans l'eau froide et qu'une grande quantité d'eau paraît susceptible de dédoubler.

2°

GLYOXALINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \ . \ . \ C^6H^4Az^2 \\ \text{Atom} \ . \ . \ . \ C^3H^4Az^2 = \left\{ \begin{array}{l} CH:Az \\ \mid \\ CH:Az \end{array} \right. \!\!> CH^2. \end{array} \right.$$

Elle se forme en même temps que le corps précédent. Pour l'obtenir, on évapore l'eau mère brune qui a laissé déposer la glycosine; le résidu brun étant additionné de deux fois son volume d'une solution tiède et saturée d'acide oxalique, il se dépose bientôt de beaux cristaux d'oxalate acide de glyoxaline,

$$C^{10}H^6Az^2O^8 = C^4H^2O^8.C^6H^4Az^2.$$

Pour isoler la base, on dissout ce sel dans l'eau, on ajoute de la craie et on maintient le tout pendant quelque temps à une douce chaleur. Lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, on filtre, et, par concentration au bain-marie, la glyoxaline finit par se déposer (Debus). Wyss préfère soumettre le résidu de l'évaporation à la distillation fractionnée : il passe tout d'abord un liquide brun, à odeur désagréable, puis, vers 250°, un produit cristallisant par le refroidissement en beaux prismes éclatants, qu'une seconde distillation donne tout à fait purs.

La glyoxaline se dépose de sa solution sirupeuse en cristaux disposés en faisceaux concentriques, fusibles à 88-89°, bouillant vers 255°. Elle est inodore à froid; à chaud, elle exhale une odeur de poisson et se volatilise ensuite en répandant d'épaisses fumées blanches; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2.26 (théorie 2,35). A l'air humide, elle tombe en déliquescence; aussi est-elle très soluble dans l'eau.

Elle bleuit le papier de tournesol, neutralise les acides énergiques, précipite le nitrate d'argent, ainsi que les chlorures ferrique et cuivrique, mais non les sels de chaux; l'hydrate de cuivre est dissous et la liqueur est d'une belle couleur bleue.

Lorsque l'on ajoute du chlorure de platine à son chlorhydrate, en solution concentrée, il se forme immédiatement un précipité jaune, cristallin, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, ayant pour formule

$$C^6H^4Az^2.PtCl^2HCl.$$

La glyoxaline n'est pas attaquée par l'acide chromique; avec le permanganate, on obtient un résidu qui dégage de l'acide carbonique par l'acide sulfurique étendu et fournit à la distillation de l'acide formique; l'acide nitrique donne naissance à

un acide dont le sel de potassium fournit avec divers réactifs des précipités amorphes, diversement colorés.

Le brome engendre un dérivé tribromé, la *tribromoglioxaline* :

$$4C^6H^4Az^2 + 3Br^2 = C^6HBr^3Az^2 + 3[C^6H^4Az^2.HBr].$$

Ce sont de petits cristaux solubles dans les alcalis, jouissant de propriétés acides, bien qu'ils ne contiennent ni soufre, ni oxygène. Le sel d'argent a pour formule

$$C^6AgBr^3Az^2.$$

La tribromoglyoxaline donne avec les iodures de méthyle et d'éthyle les deux dérivés suivants :

$$C^2H^2(C^6HBr^3Az^2), C^4H^4(C^6HBr^3Az^2).$$

Le bromure d'éthyle réagit sur la glyoxaline d'après l'équation suivante :

$$2C^4H^4(HBr) = HBr + C^4H^4[C^6H^4Az^2.C^4H^5Br].$$

Ce composé bromé est attaqué par l'oxyde d'argent humide, avec formation d'une base oxygénée qui cristallise dans le vide et attire l'acide carbonique de l'air (Wyss).

Le chlorure de benzoyle se comporte de la même manière :

$$C^6H^4Az^2 + 2C^{14}H^7Cl = HCl + C^{14}H^6[C^6H^4Az^2.C^{14}H^7Cl].$$

Enfin, le nitrate d'argent précipite la glyoxaline à la manière du dérivé tribromé ; le précipité est une masse blanche, volumineuse, se transformant en petits grains cristallins dont l'analyse conduit à la formule $C^6H^3AgAz^2$:

$$2C^6H^4Az^2 + Ag.AzO^6 = C^6H^3AgAz^2 + C^6H^4Az^2, AzO^6H.$$

En résumé, deux bases dérivent directement de l'action de l'ammoniaque sur le glyoxal et se forment simultanément, en vertu des équations suivantes :

$$2C^4H^2O^4 + 2AzH^3 = C^6H^4Az^2 + C^2H^2O^4 + 2H^2O^2.$$
$$3C^4H^2O^4 + 4AzH^3 = C^{12}H^6Az^4 + 6H^2O^2.$$

Mais la première réaction est ordinairement prépondérante, de telle sorte que la glyoxaline se forme en plus grande quantité que la glycosine.

D'après Debus, la solution brune, d'où l'oxalate acide de glyoxaline s'est déposé, renferme de l'acide formique, fait qui a été confirmé par Liubawin.

Wallach n'admet pas pour la glyoxaline la formule atomique de Radziszewski,

$$\begin{matrix} CH:Az \\ CH:Az \end{matrix} \rangle CH^2,$$

qui en fait une base tertiaire : il l'envisage comme une base secondaire, en raison de la facilité avec laquelle on peut substituer à l'hydrogène un radical alcoolique et il admet définitivement la formule atomique suivante :

$$HAz:C \langle \begin{matrix} CH \\ CH^2 \end{matrix} \rangle Az.$$

3°

OXALINES ET GLYOXALINES.

D'après Goldschmidt, l'iodure de méthyle donne avec la glyoxaline un *iodométhylate de méthylglyoxaline*,

$$C^2H^2[C^6H^4Az^2.C^2H^3I]$$

que l'oxyde d'argent transforme dans l'hydrate correspondant et dont le chloroplatinate

$$C^2H^2[C^6H^4Az^2.CH^3Cl]PtCl^2,$$

obtenu en traitant l'iodométhylate par le chlorure d'argent et le chlorure platinique, cristallise en lamelles allongées, peu solubles dans l'eau.

Soumis à la distillation, l'hydrate fournit un gaz ayant l'odeur de la triméthylamine et un liquide épais, jaune brun, ne contenant que de faibles quantités d'alcool méthylique. Le produit distillé, attaqué par la potasse, se sépare en deux couches, et, si l'on chauffe, il se dégage un mélange de di et de triméthylamine. L'huile surnageante, bien desséchée, distille vers 195° ; sa densité à 25° est égale à 1,0359. C'est une base énergique, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, la *méthylglyoxaline*,

$$C^8H^6Az^2 = C^2H^2(C^6H^4Az^2).$$

Cette base, qui s'unit énergiquement à l'iodure de méthyle, est l'*oxalométhyline* de Wallach, la glyoxaléthyline de Radziszewski.

L'*éthylglyoxaline*, $C^4H^4(C^6H^4Az^2)$ a été obtenue par Wallach en traitant la glyoxaline par le bromure d'éthyle. La base, mise en liberté par la potasse, est un liquide limpide, soluble dans l'eau, distillant à 209-210°, ayant pour densité 0,99. L'iodure de méthyle s'y combine énergiquement. en donnant un produit d'addition qui cristallise en grands prismes déliquescents, fusibles à 74-75°.

Avec le bromure de propyle, on obtient semblablement la *propylglyoxaline*, $C^6H^6(C^6H^4Az^2)$, corps soluble dans l'eau, ayant pour densité 0,967, distillant à 219-223°.

L'*amylglyoxaline*, $C^{10}H^{10}(C^6H^4Az^2)$, s'obtient comme la précédente, elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool froid ; sa densité est de 0,94 ; elle distille à 240-245°. Son chlorhydrate est très soluble dans l'eau, tandis que son chloroplatinate, insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool, se dissout à chaud dans l'alcool chlorhydrique, dissolvant qui le dépose en lamelles par le refroidissement. Elle s'unit à l'iodure de méthyle pour former une combinaison très soluble dans l'eau ; avec le sublimé, en solution alcoolique, elle donne un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Ayant émis l'opinion que la lophine était une *glyoxaline triphénylique*, et que la glyoxaline avait pour formule atomique

$$\begin{matrix} CH:Az \diagup \\ CH:Az \diagdown \end{matrix} CH^2,$$

Radziszewski a été conduit, par ce point de vue, à préparer les homologues de la glyoxaline, en faisant réagir sur le glyoxal les aldéhydes et l'ammoniaque.

La *glyoxaléthyline*, $C^8H^6Az^2$, a été obtenue en ajoutant peu à peu dans une solution d'aldédyde ammoniaque une solution aqueuse de glyoxal brut, en prenant soin de refroidir, jusqu'à ce qu'une nouvelle affusion ne produise plus d'élévation de température. Après quelques heures, on évapore au bain-marie et on distille, puis on sépare par distillation fractionnée la portion qui passe à 260-270°. C'est le produit cherché, que l'on purifie par cristallisation dans la benzine :

$$C^4H^2O^4 + C^4H^4O^2 - 2AzH^3 = 3H^2O^2 + C^8H^6Az^2.$$

Les iodures alcooliques, en solution éthérée, réagissent sur cette base et fournissent les *oxalines* suivantes :

1° L'*oxalométhyléthyline*, $C^2H^2(C^8H^6Az^2)$, liquide incolore, à odeur narcotique distillant à 205-206°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ;

2° L'*oxaléthyléthyline*, $C^4H^4(C^8H^6Az^2)$, liquide incolore, bouillant à 212°, ayant pour densité 0,98, identique du reste avec l'oxalométhyline de Wallach.

3° L'*oxalopropyléthyline*, $C^6H^6(C^8H^6Az^2)$, ayant pour densité 0,9641, distillant à 224-225°.

La *glyoxalopropyline*, $C^{10}H^8Az^2$, s'obtient en ajoutant à une solution d'aldéhyde propylique dans 5 à 6 vol. d'eau une quantité correspondante de glyoxal, puis en saturant le soluté avec du gaz ammoniaque. Après 24 heures, on concentre à 100° et on distille le résidu :

$$C^6H^6O^2 + C^4H^2O^4 + 2AzH^3 = 3H^2O^2C^{10}H^8Az^2.$$

Elle cristallise en longs prismes fusibles à 79-80°, et distille à 268°. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans la ligroïne ; ses réactions sont semblables à celles de son homologue inférieur.

Avec les éthers méthyl, éthyl et propylbromhydriques, elle donne les *oxalines* suivantes :

1° L'*oxalométhylpropyline*, $C^2H^2(C^{10}H^8Az^2)$, corps qui n'a pas encore été obtenu à l'état isolé, mais le produit de la réaction conduit à l'iodométhylate cristallisé :

$$C^2H^2[C^{10}H^8Az^2.C^2H^3I];$$

2° L'*oxaléthylpropyline*, $C^4H^4(C^{10}H^8Az^2)$, liquide incolore, à odeur narcotique, distillant à 219-220°, ayant pour densité 0,9813 ; elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et se comporte comme les autres oxalines avec les dissolutions métalliques. Le chloroplatinate est en belles aiguilles, peu solubles ; sa combinaison avec le chlorure de zinc fond à 172-173° ;

3° *L'oxalopropylpropyline*, $C^6H^6(C^{10}H^8Az^2)$, qui distille à 229-230° et dont la densité est de 0,951. Le chlorure zincique double cristallise dans l'alcool et fond à 92°. Cette base est identique avec l'oxalopropyline de Wallach.

La *glyoxalisobutyline*, $C^{12}H^{10}Az^2$, s'obtient en saturant de gaz ammoniaque un soluté alcoolique de glyoxal et d'aldéhyde isobutylique ; après quelque temps, on évapore au bain-marie et on distille le résidu.

Elle cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles efflorescentes qui fon-

dent à 129° et distillent à 240-265°; son chloroplatinate, qui est très soluble, cristallise facilement.

La *glyoxaliso-amyline*, $C^{14}H^{12}Az^2$, s'obtient, comme la précédente, au moyen de l'aldéhyde isovalérique. Elle est peu soluble dans l'eau, cristallise dans ce liquide en aiguilles aplaties qui fondent à 120-121° et distillent à 250-270°. Le chloroplatinate, moins soluble que le précédent, est en aiguilles plumeuses.

La *glyoxaliso-œnanthyline*, $C^{18}H^{16}Az^2$, est un corps insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en aiguilles brillantes, groupées en mamelons, fusibles à 84° (Radziszewski).

4°

ACÉTYLÉNURÉE.

Formules { Equiv. . . . . $C^8H^6Az^4O^4$
Atom. . . . . $C^4H^6Az^4O^2$.

Lorsque l'on mélange un volume d'une solution concentrée de glyoxal avec deux volumes d'une solution saturée et froide d'urée dans l'acide cyanhydrique, et que l'on chauffe pendant un instant le mélange à 90-100°, il se manifeste une vive réaction, avec dégagement d'acide cyanhydrique, puis il se dépose une grande quantité de cristaux blancs, durs, pulvérulents, d'acétylénurée :

$$C^4H^2O^4 + 2C^2H^4Az^2O^2 = 2H^2O^2 + C^8H^6Az^4O^4.$$

En séparant ces cristaux par filtration, les lavant à l'eau froide et les faisant cristalliser à chaud dans ce liquide, on obtient de belles aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau bouillante, très solubles à chaud dans les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique; ils se dissolvent lentement dans une lessive de soude, mais en dégageant alors de l'ammoniaque et de l'acide carbonique.

Chauffée graduellement, l'acétylénurée décrépite, se colore successivement en gris et en brun, puis se convertit finalement en un liquide qui se prend à froid en une masse jaune, soluble dans l'eau (Bœttinger).

5°

COMBINAISONS AVEC LES AMINES.

Lorsque l'on mélange des solutions alcooliques de glyoxal et d'aniline, il se produit une masse poisseuse, qui devient cristalline après l'avoir privée de l'excès d'aniline et de l'alcool par des lavages à l'acide acétique étendu. Ce corps cristallin, qui a pour formule $C^{56}H^{24}Az^4$, se forme en vertu de l'équation suivante :

$$4C^{12}H^7Az + 2C^4H^2O^4 = 4H^2O^2 + C^{56}H^{24}Az^4.$$

Une fusion prolongée paraît le convertir en un isomère d'un rouge foncé. Avec l'acide nitrique et le mélange nitro-sulfurique, il y a formation de dérivés nitrés,

$$C^{56}H^{20}(AzO^4)^4Az^4, C^{56}H^{16}(AzO^4)^6Az^4.$$

Lorsque l'on sature par la potasse l'acide nitrique en excès, il se dépose des gouttelettes huileuses qui possèdent l'odeur de la phénylcarbylamine.

La métacrésylène-diamine et le glyoxal, en solution alcoolique, engendrent une masse cristalline brune, difficile à purifier, qui retient de l'eau à 100° et qui se forme dans les rapports suivants :

$$2C^{14}H^{10}Az^2 + 2C^4H^2O^4 - 3H^2O^2.$$

Le glyoxal et la benzidine, même en solutions alcooliques très étendues, laissent précipiter une poudre cristalline jaunâtre, farineuse, très peu soluble dans les dissolvants neutres ; elle résulte de l'union des deux corps réagissants, sans élimination d'eau. Elle perd une molécule d'eau à 100° et devient jaune citron ; elle est susceptible de donner naissance à un dérivé acétylé (H. Schiff).

II

ALDÉHYDE SUCCINIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^8H^6O^4$
Atom. . . . . $C^4H^6O^2 = \left\{ \begin{array}{l} CH^2.CHO \\ CH^2.CHO. \end{array} \right.$

Il a été obtenu par Saytzeff en prenant pour point de départ le chlorure de succinyle, $C^8H^4O^4Cl^2$.

On dissout une molécule de ce chlorure dans 6 molécules d'acide acétique mélangé avec le double de son volume d'éther absolu ; on verse ce mélange liquide, par petites portions, sur 8 équivalents de sodium à l'état d'amalgame. La réaction terminée, le mercure se trouve mélangé à une masse saline que l'on épuise par l'éther ; celui-ci étant évaporé, il reste un résidu liquide que l'on soumet à la distillation. Le produit rectifié fournit une certaine quantité d'un corps passant à 196-200° et qui n'est autre chose que de l'éther éthylsuccinique. Le produit brut, passant de 180 à 200° est traité par l'eau : en évaporant cette solution aqueuse et en distillant le résidu, on obtient finalement un liquide bouillant, après rectification, à 201-203°. C'est l'aldéhyde succinique, qui se forme d'après l'équation suivante :

$$C^8H^4O^4Cl^2 + 2H^2 = 2HCl + C^8H^6O^4.$$

Le résidu que laisse l'éther, après l'épuisement du produit solide, renferme encore un peu d'aldéhyde succinique que l'on peut extraire en dissolvant ce résidu dans l'eau, acidulant avec l'acide sulfurique et agitant avec de l'éther, dernier dissolvant qui enlève l'aldéhyde à la solution aqueuse et l'abandonne à l'évaporation.

L'aldéhyde succinique est un liquide qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il bout à 201-203°.

Il se combine lentement en bisulfite de sodium en donnant une combinaison cristallisée.

Soumis à l'action de la baryte et de la chaux, il se comporte comme le glyoxal, c'est-à-dire fixe une molécule d'eau et se change en acide oxybutyrique normal :

$$C^8H^6O^4 + H^2O^2 = C^8H^8O^6,$$

acide cristallisable, soluble dans l'alcool et dans l'éther, que les oxydants transforment en acide succinique :

$$C^8H^8O^6 + 2O^2 = H^2O^2 + C^8H^6O^8.$$

Les sels de baryum et de calcium, obtenus plus haut, cristallisent difficilement en aiguilles étoilées, très solubles et même déliquescentes. L'acide libre, qui est l'homologue de l'acide glycolique, se prépare en décomposant le sel barytique par l'acide chlorhydrique, évaporant à sec et reprenant le résidu par l'alcool éthéré. Avec le bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, l'acide oxybutyrique se transforme en acide succinique.

On remarquera que le corps $C^8H^6O^4$ répond à la formule d'un anhydride oxybutyrique :

$$C^8H^8O^6 - H^2O^2 = C^8H^6O^4,$$

mais ses réactions mettent en évidence sa nature aldéhydique.

En effet, l'oxyde d'argent réagit sur sa solution aqueuse en donnant de l'acide succinique, tandis qu'il devrait se former simplement de l'acide oxybutyrique dans le cas d'un anhydride de cet acide. Après 2 heures de chauffe, on obtient un miroir d'argent métallique et un précipité de succinate d'argent. En outre, le soluté renferme un sel d'argent soluble, qui se dépose par évaporation en cristaux confus ayant pour formule

$$C^8H^5AgO^6.$$

C'est le sel d'argent d'un *acide aldéhydique*, intermédiaire entre l'aldéhyde et l'acide succinique :

Aldéhyde oxalique.	$C^4H^2O^4$	Acide glyoxylique.	$C^4H^2O^6$	Acide oxalique.	$C^4H^2O^8$
— succinique	$C^8H^6O^4$	— aldéhydique	$C^8H^6O^6$	— succinique	$C^8H^6O^8$.

L'acide iodhydrique est sans action sur le composé $C^8H^6O^4$, même à la température de 140°; dans ces circonstances, un anhydride oxybutyrique devrait engendrer de l'acide butyrique. Il est probable que l'hydrogène naissant, dégagé de l'amalgame de sodium, donnerait du butylglycol, $C^8H^{10}O^4$, mais l'expérience n'a pas été faite.

Enfin, avec le perchlorure de phosphore, on observe la formation, non du chlorure de chlorobutyryle, mais d'un produit oléagineux, distillant à 225-230°, qui est vraisemblablement un aldéhyde butylique dichloré $C^8H^6O^2Cl^2$, ou son hydrate.

Toutes ces réactions permettent donc de conclure avec certitude que le corps $C^8H^6O^4$ est bien de l'aldéhyde succinique.

III

ALDÉHYDES PHTALIQUES

1°

ADDÉHYDE PHTALIQUE

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{6}O^{4}$
Atom. . . . . $C^{8}H^{6}O^{2} = C^{6}H^{4} < \begin{matrix} CHO \\ CHO. \end{matrix}$

Syn. : *Aldéhyde ortho-phtalique.*

Ce corps a été obtenu pour la première fois par Kolbe et Wischin en traitant le chlorure de phtalyle, liquide oléagineux que l'eau ne décompose que lentement, par le zinc et l'acide chlorhydrique. Il se forme ainsi une masse visqueuse, brunâtre, partiellement soluble dans l'éther. Le résidu de la solution éthérée est débarrassée de l'acide phtalique qu'il renferme au moyen d'une solution de carbonate d'ammoniaque; en le reprenant par l'éther, il abandonne à l'évaporation une substance blanche, cristallisable, légèrement aromatique, ayant pour formule $C^{16}H^{6}O^{4}$. C'est l'aldéhyde phtalique, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{16}H^{4}O^{4}Cl^{2} + 2H^{2} = 2HCl + C^{16}H^{6}O^{4}.$$

Le même corps se forme encore, mais en petite quantité, par l'action réductrice de l'amalgame de sodium sur l'acide phtalique (Kolbe et Wislin).

En dissolvant le chlorure dans 20 fois son poids d'acide acétique, et en ajoutant un peu de magnésium, on obtient également de l'aldéhyde phtalique. Le sodium détermine une réaction trop énergique; même avec le magnésium, il est nécessaire de refroidir. Dans les deux cas, il se produit simultanément une certaine quantité d'un liquide plus volatil, sans doute l'alcool phtalique ou son anhydride (Baeyer).

En vue d'obtenir un rendement plus satisfaisant, Hessert et Baeyer ont proposé l'emploi de l'acide iodhydrique pour réduire le chlorure de phtalyle. A cet effet, ils dissolvent ce dernier (3 parties) dans le sulfure de carbone, ajoutent du phosphore ordinaire (1 partie) en soluté sulfocarbonique, puis font passer dans le soluté un courant lent d'acide iodhydrique. Après 24 heures d'action, on distille le sulfure de carbone, on décompose l'iodure de phosphore au moyen de l'eau, on agite enfin le tout avec de l'éther qui s'empare de l'aldéhyde, ainsi que de l'acide phtalique régénéré : la liqueur éthérée est ensuite débarrassée de l'acide par le carbonate d'ammoniaque.

En répétant cette expérience, Hessert a vu que le faible rendement de l'opération devait être attribué à l'action exercée par l'acide iodhydrique sur l'aldéhyde formée. Il a proposé la marche suivante, qui donne un meilleur résultat :

Dans 400 centimètres cubes d'éther, on dissout 8 à 10 grammes de chlorure phtalique, on introduit des fragments de zinc, et on verse peu à peu dans le

mélange de l'acide chlorhydrique, additionné de trois fois son poids d'eau. Au début, la réaction est vive et il convient de la modérer en refroidissant; mais bientôt le zinc se recouvre partiellement d'un enduit résinoïde, de telle sorte que l'on peut abandonner le mélange à lui-même. Après 24 heures, on distille l'éther, l'aldéhyde phtalique se séparant alors du liquide aqueux sous forme d'une huile qui cristallise par le refroidissement. Ce produit brut est lavé à l'eau tiède et au carbonate d'ammoniaque, afin d'enlever l'acide phtalique, le chlorure de phtalyle et les sels de zinc. Il ne reste plus qu'à reprendre le résidu par l'éther et à terminer la purification par une cristallisation dans l'eau bouillante.

L'aldéhyde phtalique est un corps solide, blanc, cristallisable, fusible à 65° (Kolbe et Wischin), à 73° (Hessert). Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement en petites tables rhomboïdales; il peut se sublimer.

La solution aqueuse chaude, traitée par une solution concentrée de bisulfite de sodium, laisse bientôt déposer une masse cristalline, formée d'aiguilles soyeuses et brillantes, que l'acide chromique change lentement en acide phtalique.

Bouilli avec les alcalis ou leurs carbonates, il se transforme en un acide, précipitable par l'acide sulfurique, l'*acide phtalaldéhydique*, qui résulte de la fixation d'une molécule d'eau sur l'aldéhyde :

$$C^{16}H^{6}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{16}H^{8}O^{6}.$$

Cet acide aldéhydique, qui est monobasique, est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 118°, mais alors il perd de l'eau et reproduit son générateur.

En présence de l'eau pure, l'amalgame de sodium agit difficilement sur l'aldéhyde phtalique. L'action devient énergique lorsque l'on opère en présence de l'acide acétique : il se sépare un composé cristallisable, fusible à 197°, soluble dans l'eau et dans l'alcool, la *phtalyle-pinacone*, $C^{32}H^{18}O^{8}$. Mais la majeure partie du produit est constituée par une substance insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther, incristallisable, se solidifiant sous forme d'une masse cornée; c'est un *alcool-aldéhyde*, $C^{16}H^{8}O^{4}$, intermédiaire entre l'aldéhyde et l'alcool phtaliques, susceptible de se transformer en acide phtalique par oxydation.

L'ammoniaque aqueuse transforme l'aldéhyde phtalique en sel ammoniacal de l'acide phtalaldéhydique.

Le sulfure d'ammonium n'agit pas à froid, même en solution alcoolique; à chaud, vers 140°, l'attaque se produit, avec formation d'un corps cristallisé.

L'aniline réagit également à une température élevée et donne un dérivé qui cristallise en belles lamelles, ayant pour formule $C^{28}H^{11}AzO$.

2°

ALDÉHYDE TÉRÉPHTALIQUE

Syn. : *Aldéhyde paraphtalique*.

Il a été préparé par Grimaux en soumettant à l'ébullition le chlorure de tollylène

cristallisé avec 20 p. d'eau et une partie d'azotate de plomb, jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses. On distille ensuite, dans la vapeur d'eau, le produit de la réaction ; il est même nécessaire de renouveler plusieurs fois l'eau du ballon, car l'aldéhyde se volatilise difficilement. Bref, on obtient un corps solide, que l'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'aldéhyde téréphtalique est en fines aiguilles, blanches, légères, fusibles à 114-115°. A peine soluble dans l'eau froide, il exige 60 p. d'eau bouillante pour se dissoudre; par contre, il est facilement soluble dans l'éther et surtout dans l'alcool.

Il paraît susceptible de se combiner au bisulfite de sodium, car, en présence de 25 à 30 fois son poids d'une dissolution concentrée de ce sel, à la température de 40-50°, l'éther ne peut plus rien dissoudre à la température ordinaire.

Lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium dans sa dissolution alcoolique, il s'établit une vive réaction, le mélange se colore en brun, puis il se dépose une masse rougeâtre, fusible à 170-174°, qui paraît être un polymère de l'aldéhyde phtalique, analogue à la benzoïne.

Il existe sans doute un troisième corps isomérique avec les deux aldéhydes phtaliques, l'*aldéhyde isophtalique*, correspondant au métaxylène dichloré, mais l'existence de ce corps est encore problématique.

BIBLIOGRAPHIE

LISTE

DES PRINCIPAUX MÉMOIRES

Publiés sur

LES ALDÉHYDES PROPREMENT DITS[1]

1. Comptes rendus de l'Académie des Sciences . . . . . C. R.
Annales de chimie et de physique . . . . Ann. Ch. et Phys.
Bulletin de la Société chimique de Paris . . . . . . Soc. ch.
Journal de pharmacie et de chimie . . . . J. Ph. et Ch.

BIBLIOGRAPHIE

ABELJANZ. — Recherches sur l'éther bichloré, Soc. ch., t. XV, p. 74; t. XVI, 279; t. XVII, 162.

ADOR. — Aldéhyde diphtalique, Ann. Ch. et Phys., t. XXVI, 420, 4e série.

ADOR ET BÆYER. — Sur l'aldéhydine, Soc. ch., t. XII, 137. — Rectification de Griess, 137.

ALEXEYEFF. — Action du sodium sur l'aldéhyde benzylique, Soc. ch., t. II, 461.

ALSBERG. — Action de l'acide chlorhydrique sur l'acroléine, Soc. ch., t. IV, 369.

AMATO. — Action de l'aniline sur le chloral, Soc. ch., t. XXVI, 36.

AMMANN. — Action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde benzylique, Soc. ch., t. XV, 257.

ARNAUD DE GRAMONT. — Action de l'aldéhyde sur le propylglycol, C. R., t. XCVII, 173.

ARONSTEIN. — Dérivés de l'acroléine, Soc. ch., t. IV, 365.

BÆYER. — Réduction des acides organiques, Soc. ch., t. XXII, 472.

— — Combinaisons des aldéhydes avec les phénols, Soc. ch., t. XVII, 276; t. XIX, 264; t. XX, 207; t. XIII, 359.

— — Recherches sur le furfurol, Soc. ch., t. XXX, 77.

— — Combinaisons de l'aldéhyde avec les carbures d'hydrogène et les alcools, Soc. ch., t. XX, 202; t. XXIII, 364.

BARBAGLIA. — Aldéhyde isobutylique, Soc. ch., t. XIX, 223; t. XX, 276, 542 et 543.

BARBIER. — Action de l'anhydride acétique sur quelques aldéhydes-phénols, C. R., t. XC, 37; Soc. ch., t. XXXIII, 52 et 98.

BARRESWIL ET BOUDAULT. — Décomposition des corps de la série benzoïque par la pierre ponce, Journ. de Ph. et Ch., t. V, 265.

BARTH ET HLASIWETZ. — Action de la potasse sur la résine d'aldéhyde, Soc. ch., t. VII, 432.

BATTERSHALL. — Sur l'aldéhyde naphtalique, Soc. ch., t. XVI, 337; t. XVIII, 181.

BAUER — Sur un nouveau corps isomère de l'aldéhyde, C. R., t. LI, 55.

BEILSTEIN ET KULHBERG. — Sur les aldéhydes substitués, Soc. ch., t. IX, 490; t. X, 46.

BEILSTEIN ET RIETH. — Action des aldéhydes sur le zinc-éthyle, Soc. ch., p. 242; 1863.

BERTAGNINI. — Sur les combinaisons de quelques huiles volatiles avec les bisulfites alcalins, Ann. Ch. et Phys., t. XXXIII, 370, 3e série.

— — Hydrures de nitrobenzoyle, Ann. Ch. et Phys., t. XXXIII, 465, 3e série.

BERTHELOT. — Influence de la température sur la décomposition de l'aldéhyde, Ann. Ch. et Phys., t. XVIII, 154, 4e série.

— — Action de la chaleur sur l'aldéhyde ordinaire, id., t. VI, 472, 5e série.

— — Recherches sur l'aldéhyde : chaleur dégagée par la transformation en acide acétique, Ann. Ch. et Phys., t. IX, 174, 5e série.

— — Sur la formation thermique des deux aldéhydes propyliques isomères, Ann. Ch. et Phys., t. X, 369, 5e série.

— — Sur l'alcoolate de chloral, Ann. Ch. et Phys., t. XXVII, 589, 5e série.

— — Oxydation de l'aldéhyde par le permanganate, Soc. ch., t. XXIV, 530.

— — Hydrogénation des aldéhydes, Ann. Ch. et Phys., t. XX, 477, 4e série.

— — Union de l'eau et des bases, Ann. Ch. et Phys., t. XIX, 314, 4e série.

BERTHELOT ET DE LUCA. — Préparation de l'acroléine par l'action du bromure de phosphore sur la glycérine, Ann. Ch. et Phys., t. XLVIII, 307 ; 3e série.

BERTHELOT ET OGIER. — Chaleur de formation de l'aldéhyde et du méthylal diméthylique, Ann. Ch. et Phys., t. XXIII, 199, 5e série.

BERTHELOT ET PÉAN DE SAINT-GILLE. — Action du cyanogène sur l'aldéhyde, Ann. Ch. et Phys., t. I, 382; 4e série.

BISCHOFF. — Dérivés de l'uréthane, Soc. ch., t. XXII, 282.

— — Combinaisons des aldéhydes avec l'uréthane, Soc. ch., t. XXIII, 272.

BŒTTINGER. — Transformation de l'acétaldéhyde en mercaptan, Soc. ch., t. XXXII, 408.

— — Action du glyoxal sur l'urée, Soc. ch., t. XXX, 514.

BORODIN. — Action du sodium sur l'aldéhyde valérique, Soc. ch., t. IV, 52.

BOUIS. — Sur la formation de l'aldéhyde caprylique, C. R., t. XLI, 6103.

BOURGOIN. — Essence d'amandes amères et nitrobenzine, Soc. ch., t. XVII, p. 233 ; t. XVIII, 113.

— — Electrolyse de l'acide malique, Ann. Phys. et Ch., t. XIV, 430.

BOUTIGNY. — Sur les propriétés anesthésiques des vapeurs d'aldéhyde, C. R., t. XXV, 904.

BOUTRON ET ROBIQUET. — Benzoate d'hydrure de benzoyle, Ann. Ch. et Ph., t. XLIV, 371.

BRIEGEL. — Préparation du benzoyle, Ann. Ch. et Phys., t. VI, 474, 4e série.

BRODIE. — Peroxyde de benzoyle, Rép. de chimie pure, 225; 1858-1859.

BRUZEWICTZ ET CATHANDER. — Sur quelques sels de thialdine, Soc. ch., t. VII, 450.

BRUYLANDS. — Préparation des carbures acétyléniques avec les aldéhydes, Soc. ch., t. XXIV, 381.

— — Action de l'acide chlorhydrique et du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde valérique, Soc. ch., t. XXIV, 384.

— — Sur les aldéhydes polymérisés par le carbonate de potassium, Soc. ch., t. XXIV, 384.

BUNTE. — Recherches sur les aldéhydes sulfites et sur l'action du sulfate de sodium sur le chlorure d'éthylidène, Soc. ch., t. XXI, 449.

BURCKER. — Synthèses d'acides, d'aldéhydes, d'acétones et de glycols dans la série aromatique, Ann. Ch. et Phys., t. XXVI, 433; 5e série.

BUSSY. — Sur l'aldéhyde œnanthylique, J. Ph. et Ch., t. VIII, 321 ; 3e série.

BUTTER-SHALL. — Sur l'aldéhyde du groupe naphtalique, Soc. ch., t. XVI, 337.

BYASSON. — Recherches sur l'hydrate de chloral, C. R., t. LXXI, 742.

— — Sur l'acétal trichloré, C. R., t. LXXXVII, 36; Soc. ch., t. XXXII, 304.

— — Sur quelques faits relatifs à la transformation du chloral en métachloral, C. R., t. XCI, 1071.

— — Sur le sulfhydrate de chloral, J. Ph. et Ch., t. XVI, 94, 4e série; Soc. ch., t. XVIII, 120.

CAHOURS. — Sur les corps isomères. Préparation de l'hydrure de benzoïle avec le chlorobenzol, Ann. Ch. et Phys., t. III, 422 ; 4e série.

— — Sulfobenzol, Ann. Ch. et Phys., t. XXIII, 323; 3e série.

— — Densité de vapeur du chlorure de benzoïle, *id.*, 424.

CAHOURS ET GERHARDT. — Recherches sur les essences. Cuminol, Ann. Ch. et Phys., t. I, p. 60; 1841.

CANNIZARO. — Aldéhyde paratoluique, C. R., t. LIV, 1225.

CARIUS. — Action de l'eau à 160° sur le bromure d'éthylène, Soc. ch., t. III, 133.

CARSTANGEN. — Production des aldéhydes, J. Ph. et Ch., t. XLV, 100, 3e série.

CARTMEL ET GEUTHER. — Combinaisons des aldéhydes avec les acides, J. Ph. et Ch., t. XXIV, 78; t. XXXVII, 73, 3e série.

CECH — Synthèse du cyanhydrate de benzoylanilide, Soc. ch., t. XXXI, 30.

— — Sur le cyanure de chloral, C. R., t. LXXXII, 989.

— — Sur les amides du chloral. Action de l'aniline, Soc. ch., t. XXVI, 360.

CHANCEL. — Aldéhyde propylique, J. Ph. et Ch., t. VII, 348; valérique, *Id.*, t. IX, 149.

CHIOZZA. — Sur les acides anhydres. Constitution des aldéhydes, Ann. Phys. et Ch., t. XXXIX, p. 21; 3e série.

CLAISEN. — Action de l'aldéhyde sur les éthers acétyl-acétique et malonique, Soc. ch., t. XXXVI, 357.

CLAUS. — Acroléine-ammoniaque, Soc. ch., t. II, 458.

— — Action de la potasse sur l'acroléine, Soc. ch , t. X, 45.

— — Distillation sèche de l'acroléine-ammoniaque, Soc. ch., t. XVI, 289.

CLAUS ET HENN. — Sur le carbothialdine, Soc. ch., t. XVIII, 72, 10, 25; 4e série.

CLAUS ET CLAPARÈDE. — Sur le condensateur des aldéhydes et des acétones, Soc. ch., t. XXXVII, 507.

COQUILLION. — Action du platine et du palladium sur le toluène, C. R., t. LXXVII, 444; t. LXXX, 1089.

CREDNER. — Action de l'aldéhyde salicylique sur l'acétamide, Soc. ch., t. XIII, 453.

CRISMER ET CLAISEN. — Action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide et sur l'éther maloniques, S. ch., t. XL, 483.

CUNNING. — Présence de l'aldéhyde dans l'alcool de garance, Soc. ch., t. II, 479.

CURIE ET MILLET. — Sur une combinaison de chloral et de chlorure acétique, C. R., t. LXXXIII. 325.

DEBUS. — Produits d'oxydation de l'alcool, Ann. Ch. et Phys., t. XLIX, 217.

— — Acide glyoxylique et glyoxal, Ann. Ch. et Phys., t. LII, 114; et t. LIV, 309; t. LVI, 336; 3e série.

DEMTSCHENKO. — Sur les polymères de l'aldéhyde isobutylique, Soc. ch., t. XXI, 217.

DUMAS. — Recherches sur le chloral, Ann. Ch. et Phys., t. LVI, 125, 2e série.

DUMAS ET STAS. — Aldéhyde valérianique, Ann. Ch. et Phys., t. LXXIII, 146, 2e série.

DURWEL. — Préparation de l'aldéhyde, Soc. ch., t. XVIII, 529.

DUSART. — Formation de l'essence d'amandes amères, C. R., t. LV, 448.

ENGEL ET DE GIRARD. — Sur un mode de production de l'acétal, Soc. ch., t. XXXIII, 475.

ERDMANN. — Sur une base nouvelle dérivée du valéral-ammoniaque, Soc. ch., t. II, 454.

ERLENMEYER ET WANKLYN. — Propriétés physiques et chimiques de l'aldéhyde hexylique-B, Ann. Ch. et Phys., t. II, 380, 4e série.

ETARD. — Sur la synthèse de quelques aldéhydes aromatiques. Essence de cumin, C. R., t. XC, 534.

FEHLING. — Combinaisons isomères avec l'aldéhyde, J. Ph. et Ch., t. XXV, 20; 1839.

FISCHER. — Combinaison du chloral et de l'aldéhyde avec le toluène, Soc. ch., t. XXIII, 365.

— — Combinaisons hydraziniques, Soc. ch., t. XXVII, 209 et 335; t. XXXVII, 225.

— — Sur le furfurol, Ann. Ch., B. 211, 214, 232.

FISCHER ET PENZOLDT. — Nouvelle réaction des aldéhydes, Soc. ch., t. XL, 512.

FITTIG. — Sur la préparation des alcools avec les aldéhydes, J. Ph. et Ch., t. XXXVII, 465, 3e série.

— — Décomposition de certaines aldéhydes sous l'influence de la chaux caustique, Répertoire de chimie pure, 259; 1861.

FITTIG ET BIEBER. — Synthèse des homologues de l'acide cinnamique, Soc. ch., t. XII, 392.

FOSSEK. — Produits de condensation de l'aldéhyde isobutylique, Soc. ch., t. XXXVII, 213; t. XXXVIII, 276.

— — Sur un dérivé de l'aldéhyde isobutylique, analogue à l'hydrobenzoïne, Soc. ch., t. XL, 468.

FRIEDEL. — Recherches sur les aldéhydes et les acétones, Ann. Ch. et Phys., t. XVI, 310 ; 1869.

— — Transformation des aldéhydes et des acétones en alcools, C. R., t. LV, 53.

— — Acétal pentachloré, Soc. ch., t. XXIII, 433.

FRIEDLANDER. — Sur l'aldéhyde ortho-amidobenzoïque, Soc. ch., t. XXXIX, 237.

FRIEDLANDER ET HENRIQUÈS — Sur l'aldéhyde ortho-nitrobenzoïque, Soc. ch., t. XXXVII, 421.

— — Sur la réduction de l'aldéhyde ortho-amidobenzoïque, Soc. ch., t. XXXIX, 132.

FROEHDE. — Sur l'aldéhyde propionique, J. Ph. et Ch., t. XXXVI, 387, 3e série.

GABRIEL. — Sur l'aldéhyde ortho-amidobenzoïque, Soc. ch., t. XXXIX, 332.

GAL. — Bromure d'acétyle et dérivés bromés, Soc. ch., 1863, 386.

GAUTIER. — Aldéhyde d'acide cyanhydrique, Ann. Ch. et. Phys., t. XVII, 148, 4e série.

GAZARROLLI-TURNLACH. — Action du zinc-éthyle sur le butylchloral, Soc. ch., t. XXXVII, 310.

— — Sur l'acide trichlorobutyrique, Soc. ch., t. XXVII, 411.

GERHARDT. — Chlorure d'acétyle, Ann. Ch. et Phys., t. XXXVII, 294.

GEUTHER. — Combinaison de l'aldéhyde avec l'acide acétique anhydre, J. Ph. et Ch., t. XXXIV, 78, 3e série ; Ann. Phys. et Ch., t. LIV, 231, 3e série.

— — Dérivés chlorés de l'acroléine. Métacroléine, Soc. ch., t. IV, 367.

GEVEKORT. — Sur les trois méthylbenzoyles nitrés, Soc. ch., t. XXXIX, 331.

GIRARD (DE) — Sur les combinaisons des aldéhydes avec l'iodure de phosphonium, Soc. ch., t. XXXVII, 403.

GLINSKY ET SAYTZEFF. — Sur quelques transformations des combinaisons vinyliques, Soc. ch., t. IX, 474.

GLINSKY. — Sur l'aldéhyde monochlorée-cyanée, Soc. ch., t. XII, 50 ; t. XV, 75.

GOLDSMIDT. — Sur certaines combinaisons du nitrate d'argent avec l'aldéhyde-ammoniaque, Soc. ch., t. XXXII, 307.

— — Sur la glyoxaline, t. XXXVII, 353.

GOLWINSKY. — Essence d'amandes amères, Soc. ch., 1859 ; 55.

GÖSSMANN. — Distillation du sulfite de benzoïle d'ammoniaque avec la chaux (Amarine et Lophine), Ann. Ch. et Phys., t. XLV, 123, 3e série.

GRABOWSKI. — Action de l'acide sulfurique sur le chloral, S. ch., t. XX, 187.

GRAEBE. — Chlorure de benzoyle chloré, Soc. ch., t. VI, 228.

— — Réduction de quelques combinaisons aromatiques par l'acide iodhydrique et le phosphore,, Soc. ch., t. XXV, 326.

GRIMAUX. — Aldéhyde téréphtalique, J. Ph. et Chim., t. XXV, 189, 4e série ; C. R., t. LXXXIII, 825.

— — Constitution de l'hydrobenzoïne et des corps qui s'y rattachent, Soc. ch., t. VII, 378.

GRIMAUX ET ADAM. — Sur les dérivés de l'acroléine, C. R., t. XCII, 300.

GRIMAUX ET LAUTH. — Recherches sur le chlorure de benzoyle, Soc. ch., t. VII, 105.

GRODZKI. — Sur la recherche qualitative de l'acétal, Soc. ch., t. XL, 397.

GUNDELACH. — Aldéhyde isotoluique, Soc. ch., t. XXVI, 44.

GUNNING. — Sur l'alcool de garance, Soc. ch., t. II, 479.

HAARMANN. — Action du brome sur l'aldéhyde, Soc. ch., t. XIV, 383.

HAGEMANN. — Sur quelques dérivés du chloral, Soc. ch., t. II, 349.

HANRIOT. — Action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde, C. R., t. XCII, 302.

— — Dérivés de la glycérine, Ann. Ch. et Phys., t. XVII, 62, 5e série.

HANRIOT ET ŒCONOMIDÈS. — Sur les métaldéhydes, Ann. Ch. et Phys., t. XXV, 219, 5e série.

HANTZSCH. — Réaction de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'éther acétyl-acétique, Soc. ch., t. XXXVI, 669.

HARNITZ-HARNITZKY. — Action de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde, C. R., t. XLVIII, 649.

HAWLICZEK ET LIPPMANN. — Sur le nitrobenzoyle, Soc. ch., t. XXVIII, 208.

HENRY. — Aldéhyde salicylique, J. Ph. et Ch., t. XI, 93, 4e série ; Soc. ch., t. XII, 403.

— — Sur le bibromure d'acroléine, Soc. chim., t. XXIII, 307.

HERZIG. — Sur le gaïol ou aldéhyde tiglique, Soc. ch., t. XXXVIII, 252.

HESSERT. — Sur l'aldéhyde phtalique, J. Ph. et Ch., t. I, 112, 5e série.

HESSERT ET BÆYER. — Aldéhyde phtalique, J. Ph. et Ch., t. XXVIII, 593, 4e série.

HOFMANN. — Aldéhyde méthylique, J. Ph. et Ch., t. VI, 331, 3e série ; et Ann. Ch. et Phys., t. XIV, 456, 4e série.

— — Faits pour servir à l'histoire de la thialdine, Ann. Phys. et Ch., t. LIII, 463 ; 3e série.

— — Utilisation des produits secondaires obtenus dans la fabrication du chloral pour la préparation en grand des éthylamines, C. R., t. LXX, 906.

JAPP ET ROBINSON. — Constitution de la lophine et de l'amarine, Soc. ch., t. XXXVIII, 628.

JUNGFLEISCH. — Rapport sur l'hydrate de chloral, J. de Phys. et Ch., t. XI, 208, 4e série.

KÉKULÉ. — Sur le glycol butylénique, nouveau produit de condensation de l'aldéhyde, Ann. Ch. et Phys, t. XXVI, 121, 4e série.

— — Sur les produits de condensation de l'aldéhyde ; transformation de l'aldéhyde ordinaire en aldéhyde crotonique, Ann. Ch. et Phys., t. XXIII, 324, 4e série ; Soc. ch., t. XII, 465.

— — Sur la présence de l'aldéhyde dans les alcools bruts, Soc. ch., t. XVI, 273. — Observation de Kræmer et de Pinner, *Id.*, 274.

— — Transformation de l'aldéhyde en butylglycol, Soc. ch., t. XVII, 270.

KÉKULÉ ET ZINCKE. — Sur les modifications polymériques de l'aldéhyde, Ann. Ch. et Phys., t. XXV, 139, 4e série ; Soc. ch., t. XVI, 274.

— — Action de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde, Soc. ch., t. XIV, 224.

KEMFT. — Hydrure de benzoyle et oxychlorure de carbone, Soc. ch., t. XIV, 281.

KLIMENKO. — Préparation du lactide-bromal, Soc. ch., t. XXVII, 62.

KLINGER. — Action de l'acide sulfhydrique sur les aldéhydes, thialdéhydes, Soc. ch., t. XXVIII, 267 ; t. XXXII, 308.

— — Benzothialdéhyde-B et préparation du stilbène, Soc. ch., t. XXXI, 464.

KOLBE. — Sur la constitution des aldéhydes et sur un nouveau mode de formation, Ann. Ch., et Phys., t. XLVIII, 189, 3e série.

KOLBE ET WISKIN. — Sur l'aldéhyde phtalique, Soc. ch., t. VII, 172.

KNOP. — Sur une combinaison d'aldéhyde et de cyanamide, Soc. ch., t. III, 212.

KOMNENOS. — Action des aldéhydes de la série grasse sur l'acide malonique, Soc. ch., t. XL, 470.

KRÆMER. — Action du chlore sur l'aldéhyde, Soc. ch., t. XIV, 384.

KRÆMER ET PINNER. — Sur la présence de l'acétal dans l'alcool brut, Soc. ch., t. XVI, 274.

KUHLBERG ET BEILSTEIN. — Dérivés nitrés et chlorés des aldéhydes butyliques, Ann. ch. et Ph., t. XVII, 460, 4e série.

LADENBURG. — Sur une nouvelle classe de corps, les aldéhydines, Soc. ch., t. XXXI, 31, 641.

LANDOLPH. — Action du fluorure de bore sur l'aldéhyde benzylique, C. R., t. LXXXVI, 671.

LAURENT. — Analyse de l'essence d'amandes amères, Ann. Ch. et Phys., t. LV, 215 et 219, 2e série.

LAURENT. — Benzoate d'hydrure de benzoyle, C. R., t. XXII, 789.

— — Sur le benzoyle et la benzimide, Ann. Ch. et Phys., t. LIX, 402, 2e série.

— — Action de l'acide sulfurique sur l'hydrure de benzoïle, Ann. Ch. et Phys., t. LXV, 202, 2e série.

LECANU ET BUSSY. — Distillation de l'huile de ricin, J. Ph. et ch., t. XIII, 1827.

LEGLER. — Sur quelques méthodes de dosage de la métaldéhyde Berichte, t. XVI, 1333; 1883.

LIEBEN — Action du chlore sur l'alcool gazeux, Ann. Ch. et Phys., t. LII, 313, 3e série.

— — Recherches sur l'aldéhyde, C. R., t. XLVI, 662; Répertoire de chimie pure, 190, 1861.

LIEBEN ET ROSSI. — Sur l'aldéhyde amylique normal, C. R., t. LXXI, 369.

LIEBEN ET ZEIZEL. — Sur l'aldéhyde crotonique, J. Ph. et Ch., t. IV, 495, 5e série; Soc. ch., t. XXXIII, 202.

— — Condensation des aldéhydes et des dérivés, Monatshefte für Chemie, 1883; Soc. ch., t. XL, 39.

LIEBIG. — Sur l'acétal (éther oxygéné), J. Ph. et Ch., t. XIX, 331; 1833.

— — Sur les produits de l'oxydation de l'alcool, J. Ph. et Ch., t. XXI, 472, 1835; Ann. Ch. et Phys., t. LIX, 289; 1835.

LIEBIG ET PELOUZE. — Benzoate d'hydrure de benzoyle, Ann. Ch. et Phys., t. LXIII, 145.

LIEBIG ET WŒHLER. — Radical de l'acide benzoïque, Ann. Ch. et Phys., t. LI, 273, 1832.

LIEBREICH. — Action du chloral sur l'économie, C. R., t. LXIX, 86.

LINNEMANN. — Aldéhyde propionique, Ann. Ch. et Phys., t. XXVI, 565, 4e série.

— — Action de la chaleur sur le propylglycol, S. ch., t. XXXI, 363.

LINNEMANN ET PENL. — Bromure d'acroléine, S. ch., t. XXV, 266.

LINNEMANN ET ZOTTA. — Préparation de l'aldéhyde isobutylique, Ann. Ch. et Phys., t. XXVII, 276, 4e série.

LIMPRICHT. — Sur les amines du benzyle, S. ch., t. VIII, 363.

— — Nouveau mode de formation du benzonitryle, Ann. Ch. et Phys. t. XLVIII, 381.

LIMPRICHT ET RITTER. — Préparation des aldéhydes, J. Ph. et Ch., t. XXX, 396.

LIMPRICHT ET SCHWANERT. — Sur la benzoïne, Soc. ch., t. XV, 260.

LIPP. — Sur l'aldéhyde-ammoniaque butylique, Soc. ch., t. XXXVIII, 276; t. XL, 276.

LIPPMANN. — Transformation du chlorure de benzoyle en alcool benzylique, Soc. ch., t. IV, 249.

LIPPMANN ET SPERLICH. — Sur le peroxyde de benzoyle, Soc. ch., t. XV, 258.

LIUBAWIN. — Action de l'air sur l'aldéhyde-ammoniaque et de la triméthylamine sur l'aldéhyde, S. ch., t. XXIV, 544.

— — Sur la préparation du glyoxal, Soc. ch., t. XXIV, 457, et t. XXXVII, 341.

LOIR. — Sur la double fonction chimique (alcool-aldéhyde) de divers acides monobasiques organiques, C. R., t. LXXXVIII, 812; et Ann. Ch. et Phys., t. XVIII, 125, 5e série.

LORIN. — Action de l'hydrogène développé par l'ammoniaque et le zinc pour la transformation de l'aldéhyde et de l'acétone en alcools correspondants, C. R., t. LVI, 845.

LOUGUININE. — Sur la chaleur de combustion de quelques alcools de la série allylique et des aldéhydes qui leur sont isomères, Ann. Ch. et Phys., t. XXV, 384, 5e série.

LUDWIG ET TIEMANN. — Sur l'aldéhyde métoxybenzoïque et sur ses dérivés, Soc. ch., t. XXXIX, 333.

LUSSANA ET ALBERTONI. — Expériences sur l'action toxique de l'aldéhyde et de l'acétone, Lo Sperimentale, 743.

MAGNES LAHENS. — De la présence de l'aldéhyde dans le vin, le vinaigre, le vinaigre distillé et l'eau-de-vie. — De quelques nouvelles réactions de l'aldéhyde qui la rapprochent des glucoses, J. Ph. et Ch., t. XXVII, 37, 3e série.

MALAGUTI. — Recherches sur le forméthylal, Ann. Ch. et Phys., t. LXX, 390; 1839.

MARCHAND ET MÉNARD. — De la présence de l'aldéhyde dans le vinaigre, J. Ph. et Ch., t. XXVII, 183, 3e série.

MATTHEWS. — Sur quelques produits de condensation des aldéhydes avec l'éther acétyl-acétique et ses produits de substitution, Chemical Society, t. I, 200.

MATTHEWS ET CLAISEN. — Condensation de l'acéto-acétate d'éthyle avec les aldéhydes, Soc. ch., t. XL, 473.

MAXWEL SIMPSON. — Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde, C. R., t. XLVII, 874.

MAZZARA. — Aldéhyde oxybenzoïque, J. de Ph. et Ch., t. XXVI, 454, 4e série.

MAZZARA ET PATERNO. — Préparation du monochloracétal, Soc. ch., t. XXI, 219.

MÉDICUS. — Combinaisons de quelques aldéhydes avec les amides, Soc. ch., t. XV, 99.

MELMS. — Action de l'acide cyanique sur l'acroléine, Soc. ch., t. XIV, 395.

MELSENS. — Sur la synthèse des corps chlorés obtenus par substitution, C. R., t. XXI, 81.

MENSCHUKINE ET HARNITZKY. — Sur les combinaisons de la glycérine et des aldéhydes, Soc. ch., t. III, 253, et C. R., t. LX, 569.

— — Action des aldéhydes sur la rosaniline, C. R., t. LXI, 45.

MEYER. — Sur les aldéhydes-ammoniums. Soc. ch., t. XL, 41.

— — Nature chimique du chloral hydraté, Ann. Ch. et Phys., t. XXI, 316, 4e série.

— — Présence du furfurol dans l'acide acétique cristallisable, Soc. ch., t. XXXII, 660.

MIASNIKOFF. — Formation de l'aldéhyde dans la réaction de l'oxalate d'argent sur le bromure d'éthylidène, Rép. de chimie pure, 98, 1861.

MICHAEL ET KOPP. — Transformation de l'aldéhyde en aldol par le chlorure de zinc, Soc. ch., t. XXXI, 434.

MICHAELSON. — Sur les aldéhydes propylique et butylique, C. R., t. LIX, 388; et Soc. ch., t. II, 123.

MOITESSIER ET ENGEL. — Sur la dissolution de l'hydrate de chloral, C. R., t. LXXXVI, 971 et t. LXXXVIII, 285.

MULLER. — Sur l'oxysulfocarbonate d'ammonium, Soc. ch., t. XII, 452.

— — Combinaison de l'aldéhyde et de l'acérone avec le sulfocarbamate d'ammonium, S. ch., t. IX, 219; t. XI, 58; t. XII, 337 et 452.

MUSCULUS ET MÉRING. — Nouvel acide dérivé du chloral, Soc. ch., t. XXIII, 486.

NATANSON. — Substitution des radicaux d'aldéhydes dans l'ammoniaque, Ann. Ch. et Phys., t. XLIV, 360.

NATTERER. — Condensation de l'aldéhyde monochloré, Soc. ch., t. XL, 467.

— — Sur l'aldéhyde monochloré, Soc. ch., t. XXXVIII, 274.

NAUMANN. — Action du brome sur le bromure d'acétyle, Soc. ch., t. I, 364.

NENCKI. — Sur quelques dérivés amidés de l'aldéhyde, J. Ph. et Ch., t. XXII, 317, 4e série; et Soc. ch., t. XXII, 165.

NÉVOLÉ. — Transformation du glycol isobutylique en aldéhyde, Soc. ch., t. XXV, 289.

NEUMEISTER ET JACOBSEN. — Sur le bromochloral, le chlorobromal, le bromochloroforme et le chlorobromoforme, Soc. ch., t. XXXVII, 552.

NEWBURG. — Préparation de l'aldéhyde crotonique, C. R., t. XCII, 196.

Œconomidès. — Action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde isobutylique, C. R., t. XCII, 884.
— — Acétal isobutylique, Soc. ch., t. XXXV, 500.
— — Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'aldéhyde isobutylique, Soc. ch., t. XXXVI, 209.
— — Sur un produit accessoire obtenu dans la préparation de l'acétal isobutylique, Soc. ch., t. XXXVI, 210.
Ogliarolo. — Sur quelques réactions du chloral, Soc. ch., t. XXIII, 505.
Oppenheim. — Action de l'acide sulfurique sur les carbures d'hydrogène bichlorés, Soc. ch., t. XIII, 56.
Paal. — Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque en présence de la poudre de zinc, Soc. ch., t. XXXIX, 237.
Parkinson, — Sur l'aldéhyde valérianique, J. Ph. et Ch., t. XXVI, 395, 3e série.
Passavant. — Sur le poids spécifique du chloral, Soc. ch., t. XXXVIII, 510.
Paterno. — Sur l'aldéhyde bichlorée, C. R., t. LXVII, 456.
— — Action du zinc-éthyle sur l'acétal bichloré, C. R., t. LXVII, 458.
— — Sur l'acétal d'éthyle trichloré et la formation du chloral, C. R., t. LXVII, 765.
Paterno et Amato. — Synthèse de l'aldéhyde crotonique, C. R., t. LXIX, 479.
Paterno et Ogliarolo. — Action de l'acide sulfhydrique sur le chloral, Soc. ch., t. XXII, 73.
Pelouze et Liebig. — Sur le benzoate d'hydrure de benzoïle, Ann. Ch. et Phys., t. LXIII, 142, 2e série.
Perkin. — Sur les produits de condensation de l'œnanthol, Soc. ch., t. XL, 200.
Personne. — Sur la transformation de l'hydrate de chloral en chloroforme dans l'économie animale. — Préparation et propriétés de l'hydrate de chloral, C. R., t. LXIX, 979 et 1363.
— — Distillation de la lupuline, J. Ph. et Ch., t. XXVII, 241, et t. XXVII, 22, 3e série.
— — Transformation du chloral en aldéhyde par substitution inverse, Soc. ch., t. XIV, 381.
Pfeiffer. — Recherches sur l'aldéhyde isobutylique, Soc. ch., t. XVIII, 312.
Pierre et Puchot. — Préparation et propriétés de l'aldéhyde amylique, Ann. Ch., et Phys., t. XXII, 339.
— — Aldéhyde butylique, *id.*, 331.
— — Aldéhyde propylique, *id.*, 288.
Piria. — Transformation des acides en aldéhydes correspondantes, Ann. Ch. et Phys., t. XLVIII, 113, 3e série.
Pinner. — Action du brome sur l'aldéhyde, J. Ph. et Ch., t. XXII, 239, 4e série.
— — Sur une combinaison d'aldéhyde et de sulfaldéhyde, Soc. ch., t. XV, 218.
— — Préparation du chloral par l'aldéhyde, Soc. ch., t. XV, 217.
— — Sur quelques dérivés de l'acétal, t. XVII, 347.
— — Action du brome sur l'aldéhyde et le paraldéhyde, bibromaldéhyde et tribromaldéhyde, Soc. ch., t. XXIII, 553.
— — Le chloral crotonique est du chloral butylique, Soc. ch., t. XXVI, 183.
Pinner et Klein. — Sur le chloral butylcyanhydrique, Soc. ch., t. XXXII, 145.
Pinner et Kræmer. — Action du chlore sur l'aldéhyde, J. Ph. et Ch., t. XIX, 159, 4e série; et Ann. Ch. et Phys., t. XXIII, 328.— Nouveau chloral, 329.
Poggiale. — Sur les propriétés stupéfiantes de l'aldéhyde, C. R., t. XXVI, 327 et J. Ph. et Ch., t. XIII, 363, 3e série.
Quesneville et Tomasi. — Action du zinc sur le chlorure d'acétyle, Soc. ch., t. XIX, 204.
Raab. — Aldéhyde cuminique, Soc. ch., t. XXV, 324; et t. XVIII, 305.

RADZISZEWSKI. — Constitution de la lophine et de ses dérivés, Soc. ch., t. XXVIII, 629 ; t. XXXIX, 463.

— — Sur les oxalines et glyoxalines, Soc. ch., t. XL, 442, et 444.

— — Phosphorescence des aldéhydes polymérisées, Soc. ch., t. XXVIII, 167.

— — Hydrobenzamide, amarine et lophine, *id.*, 297.

RAYMAN. — Aldéhyde de l'acide orthotoluique, Soc. Ch., t. XXVII, 498.

REIMER. — Formation nouvelle d'aldéhydes aromatiques, J. Ph. et Ch., t. XXIV, 102, 4e série, Soc. ch., t. XXVI, 457.

REIMER ET TIEMANN. — Action du chloroforme sur les phénolates alcalins. — Aldéhydes salycilique et paraoxybenzoïque, Soc. ch., t. XXVII, 121 et 420.

— — Sur les acides ortho- et para-aldéhydosalicyliques, l'acide ortho-aldéhydo-paraoxybenzoïque et sur leurs transformations en acide phénoldicarbonique, Soc. ch., t. XXX, 289.

REGNAULT. — Action du chlore sur le chlorure d'aldéhydène, C. R., t. VI, 896.

REMBOLD. — Action du chlorure de succinyle sur l'aldéhyde benzylique, Soc. ch., t. VI, 333.

RENARD. — Aldéhyde glycérique, J. Ph. et Ch., t. XXIII, 355, 4e série, et Ann. Ph. et Ch., t. XVII, 330 ; 5e série.

RIBAN. — Aldéhydes condensées avec élimination d'eau ou *aldanes*, J. Ph. et Ch., t. XVI, 276, 4e série ; Soc. ch., t. XIII, 24.

ROGERS. — Préparation de l'aldéhyde, J. Ph. et Ch., t. XI, 467, 3e série.

ROSSEL. — Faits pour servir à l'histoire de l'aldéhyde anisique, Ann. Ch. et Phys., t. XIX, 466, 4e série.

ROSSI. — Aldéhyde propionique, C. R., t. LXX, 129.

— — Aldéhyde isocaproïque, Soc. ch., t. IV, 130.

ROTH. — Sur quelques combinaisons de l'aldéhyde benzoïque avec les monoamides primaires, Soc. ch., t. XIV, 304.

ROUSSIN. — Hydrure de chloral, préparation et caractères, J. Ph. et Ch., t. XI, 111 ; 4e série.

RUGHEIMER ET STÆDEL. — Action de l'ammoniaque sur le phénylchloracétyle, Soc. ch., t. XXVIII, 186.

SALKOWSKI. — Sur la réaction des aldéhydes avec la solution ammoniacale de nitrate d'argent, Soc. ch., t. XXXVIII, 617.

SAYETZEFF. — Sur l'aldéhyde succinique, Soc. ch., t. XXII, 186.

SCHÆFFER. — Sur le bromal, J. Ph. et Ch., t. XV, 252, 4e série.

SCHIFF. — Aldéhyde-ammoniaque et essences de moutarde, J. Ph. et Ch., t. XXV, 324, 4e série ; et Soc. ch., t. XXVI, 545.

— — Action des aldéhydes sur les alcaloïdes et les sulfites d'aniline, Soc. ch., t. VII, 443.

— — Sur les urées condensées, Soc. ch., t. XI, 312.

— — Sur la synthèse de l'acide cinnamique, Soc. ch., t. XIV, 317.

— — Aldéhyde oxalique, sa condensation, J. Ph. et Ch., t. XX, 408, 4e série ; et Soc. ch., t. XXII, 362.

— — Dérivés aldéhydiques des sulfites d'aniline, Ann. Phys. et Ch., t. X, 508, 4e série.

— — Sur les monamines dérivées des aldéhydes, C. R., t. LXV, 320.

— — Sur quelques dérivés phényliques des aldéhydes, Soc. ch., t. II, 454.

— — Sur les oxyaldines et les thialdines ; décomposition de la solution d'aldéhyde-ammoniaque, Soc. ch., t. XI, 244 et 245.

— — Action de l'aniline sur l'aldéhyde, Soc. ch., t. II, 201. — Action de la toluidine, *id.*, t. IV, 220. — Du chlorure d'acétyle, *id.*, t. XXVI, 259.

— — Dérivés aldéhydiques des amines et des urées, Soc. ch., t. XXXII, 521.

— — Sur la constitution de l'aldéhyde-ammoniaque et du chloral-ammoniaque, Soc. ch., t. XXVIII, 259.

SCHIFF. — Sur la furfurine et la furfuramide, Soc. ch., t. XXIX, 514.
— — Action de l'aldéhyde sur le chloral-ammoniaque, Soc. ch., XXXII, 631.
— — Dibutyraldine et tétrabutyraldine; synthèse de la conicine, Ann. Ch. et Phys., t. XXII, 273; 1871.
SCHIFF (H.). — Sur les produits de condensation de l'œnanthol, Soc. ch., t. XIII, 525.
— — Recherches sur les amides complexes, Soc. ch., t. III, 138; t. II, 456.
SCHLŒMSLEH. — Transformation de l'aldéhyde en acétone, J. Ph. et ch., t. XI, 96, 4e série.
SCHMITT. — Préparation de l'aldéhyde benzoïque, J. Ph. et Ch., t. VIII, 391.
SCHŒNBEIN. — Sur la transformation de l'oxygène en ozone par l'essence d'amandes amères, Ann. Ch. et Phys., t. LII, 221, 3e série.
SCHŒYEN. — Glyoxal et acide cyanhydrique, Soc. ch., t. III, 295.
SCHRŒDER. — Recherches sur l'aldéhyde valérique, Soc. ch., t. XVI, 117. — Densité de l'aldéhyde-ammoniaque, *id.*, 119.
SINTENIS. — Recherches sur les éthers benzyliques, Soc. ch., t. XVI, 320.
SPIESS ET HEPP. — Action du benzonitryle sur l'aldéhyde, le méthylal et le chloral, Soc. ch., t. XXVII, 509.
STAS. — Recherches sur l'acétal, Ann. Ch. et Ph., t. XIX, 146, 3e série.
STŒDELER. — Sur la préparation de l'aldéhyde, Répert. de chimie pure, 306, 1859.
STRECKER. — Sur l'acide paratartrique dérivé du glyoxal, Soc. ch., t. X, 257.
— — Combinaisons des aldéhydes avec les amides, Soc. ch., t. XII, 367.
TASSINARI ET R. SCHIFF. — Dérivés ammoniacaux des chlorals, Soc. ch., t. XXX, 257.
TAWILDAROW. — Combinaison de l'aldéhyde avec l'acétamide, Soc. ch., t. XVIII, 231.
— — Sur la combinaison de l'aldéhyde avec le bromure d'acétyle, Soc. ch., t. XXII, 356.
— — Action du protobromure de phosphore sur l'aldéhyde, Soc. ch., t. XXI, 489.
— — Action du perbromure de phosphore sur l'aldéhyde, Soc. ch., t. XXII, 150.
TIEMANN. — Sur la préparation des acides amidés par les cyanhydrines des aldéhydes et des acétones, Soc. ch., t. XXXVII, 355.
TIEMAN ET FRIEDLANDER. — Sur les amido-acides dérivés des cyanhydrines de l'aldéhyde benzoïque, de l'acétone et de la diéthylacétone, Soc. ch., t. XXXVII, 356.
TIEMANN ET KŒLER. — Sur les amido-acides dérivés de l'aldéhyde anisique et du métylbenzoyle, Soc. ch., t. XXXVII, 359.
TIEMANN ET KOPP. — Sur la préparation de l'aldéhyde protocatéchique par la pyrocatéchine, ainsi que sur quelques dérivés du gaïacol et du crésol, Soc. ch., t. XXXVI, 423.
TIEMANN ET SCHOTTEN. — Sur les trois aldéhydes. oxytoluiques dérivées des crésylols isomériques par l'action du chloroforme et sur les acides oxytoluiques correspondants, Soc. ch., t. XXXI, 426.
TOLLENS. — Sur quelques réactions relatives aux aldéhydes et à l'iodoforme, Soc. ch., t. XXXVII, 122.
— — Aldéhyde formique, Soc. ch., t. XXXVIII, 614.
— — Sur l'emploi de la solution alcalino-ammoniacale de nitrate d'argent comme réactif des aldéhydes, Soc. ch., t. XXXVIII, 516; t. XXXIX, 38.
— — Sur le formaldéhyde brute et l'oxyméthylène (Berichte, t. XII, 917).
— — Sur la constitution des matières sucrées, Berichte, t. XVI, 924.
TROOST. — Sur la dissociation de l'hydrate de chloral, C. R., t. LXXXIV, 1021.
— — Nouvelles observations sur la vapeur d'hydrate de chloral, Ann. Ch. et Phys., t. XXII, 152, 5e série.

URECH. — Sur les dérivés cyaniques de l'aldéhyde, Soc. ch., t. XX, 540.

VŒLKEL. — Présence de l'aldéhyde parmi les produits d'oxydation du sucre, J. Ph. et Ch., t. XXVI, 159, 3e série; et Ann. Ch. et Phys., t. XLI, 488.

WAAGE. — Action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde propionique, Soc. ch., t. XXXIX, 67; et t. XL, 500.

WAGNER. — Action du zinc-éthyle sur l'aldéhyde acétique; éthylméthylcarbinol, Soc. ch., t. XXV, 293 et 396.

WALLACH. — Sur les oxalines et les glyoxalines, Soc. ch., t. XXXVIII, 195; t. XL, 445.

WIDMANN. — Synthèse du thymol en partant de l'aldéhyde cuminique, Soc. ch. t. XXXVII, 562.

WILLIAMS GRÉVILLE. — Formation du stilbène par l'essence d'amandes amères, Soc. ch., t. VIII, 341.

WURTZ. — Action du bromure de phosphore sur les aldéhydes, Répert. de chimie pure, 184, 1859.

— — Recherches sur l'acétal, Ann. Ch. et Phys., t. XLVIII, 370, 3e série.

— — Transformation de l'aldéhyde en alcool, Ann. Ch. et Phys., t. II, 348, 4e série.

— — Sur une combinaison de l'aldéhyde avec l'oxyde d'éthylène, C. R., t. LIII, 378.

— — Aldéhyde-alcool, J. Ph. et Ch., t. XVI, 118; 4e série, Soc. ch., t. XVII, 289 et 434.

— — Aldol, J. Ph. et Ch., t. XVIII, 104, 4e série; et C. R., t. XCII, 1438.

— — Dérivés de l'aldol, t. XXV, 285, 4e série.

— — Aldol-ammoniaque, ses bases dérivées, J. Ph. et Ch., t. XXX, 113, 242, 4e série; et C. R., t. LXXXVIII, 940 et 1154.

— — Sur une base oxygénée dérivée de l'aldol, J. Ph. et Ch., t. III, 124, 5e série; et C. R., t. XCI, 1030.

— — Action du chlore sur l'aldéhyde, Ann. Ch. et Phys., t. XLIX, 58, 3e série; et t. XXV, 554, 4e série.

— — Sur le paraldol, modification polymérique de l'aldol, C. R., LXXXIII, 255 et 1259.

— — Notes sur l'hydrate de chloral. — Observations de M. Berthelot, C. R., t. LXXXVIII, 190, 271, 337, 391, 429, 1099; et t. XC, 24, 56, 97, 112, 118, 337, 341, 491 et 572.

— — Dialdol et dialdane, Soc. ch., t. XXIV, 100 et 110; t. XXVII, 114; t. XXVIII, 169.

— — Action de la chaleur sur l'aldol, Soc. ch., t. XXIX, 529.

— — Hydratation de l'aldéhyde crotonique, C. R., t. XCVII, 1169.

WURTZ ET FRAPOLLI. — Transformation de l'aldéhyde en acétal, C. R., t. XLVII, 418.

WURTZ ET VOGT. — Transformation de l'aldéhyde en chloral, Soc. ch., t. XVII, 402.

WYSS. — Sur la glyoxaline. J. Ph. et Ch., t. XXV, 156, 4e série; et Soc. ch., t. XVIII, 9; t. XXX, 74.

ZEIZEL. — Action de l'acide sulfurique sur l'acétylène et l'éthylène monobromé, Soc. ch., t. XXXI, 415.

ZINCKE. — Action du zinc sur le chlorure de benzoyle, Soc. ch., t. XIX, 516.

ZINCKE ET BREUR. — Hydrobenzoïne et dérivés, Soc. ch., t. XXVIII, 213; t. XXXII, 29.

ZINCKE ET FORST. — Recherches sur les composés de la série de l'hydrobenzoïne, Soc. ch., t. XXIV, 206; et t. XXV, 219.

ZININ. — Sur le benzyle, Ann. Ch. et Phys., t. LXIII, 373, 3e série.

— — Action de l'acide cyanhydrique sur l'essence d'amandes amères, Soc. ch., t. XII, 56.

DEUXIÈME PARTIE

ALDÉHYDES SECONDAIRES OU ACÉTONES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Les *adéhydes secondaires*, *acétones* ou *kétones*, dérivent des alcools secondaires par perte d'hydrogène.

Leur mode de génération est donc analogue à celui des aldéhydes proprement dits, qui dérivent des alcools primaires par déshydrogénation.

Les atomistes définissent les acétones : des composés qui renferment un radical d'acide uni à un radical alcoolique, ou, ce qui revient au même, deux radicaux hydrocarbonés reliés entre eux par le carbonyle (CO). Dans cet ordre d'idées, on peut dire aussi que les acétones résultent du remplacement des éléments de l'hydroxyle des acides par un radical alcoolique. Par exemple, l'acide acétique qui a pour formule atomique

$$C^2H^4O^2 = CH^3.CO.OH,$$

devient de l'acétone ordinaire en y remplaçant l'hydroxyle OH par le radical méthyle CH^3 :

$$CH^3.CO\text{-}CH^3.$$

Le type de tous ces corps est d'ailleurs l'acétone ordinaire, qui prend naissance dans la distillation sèche des acétates, notamment des acétates alcalins, de baryte et de chaux :

$$2C^4H^3CaO^4 = C^6H^6O^2 + C^2Ca^2O^6,$$

c'est-à-dire,

$$2C^4H^4O^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Dans cette formation, il y a condensation de carbone, puisque le liquide obtenu renferme sous le même volume moitié plus de carbone que l'acide générateur.

Cette réaction, d'abord isolée, n'a pas tardé à être généralisée.

Mitscherlich et Péligot, ayant soumis à la distillation sèche le benzoate de chaux, ont obtenu le benzone, corps qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{6}O^{4} = C^{26}H^{10}O^{2} + C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Depuis cette époque, on a constaté que la méthode s'applique à tous les acides de la série grasse et on a formulé la loi suivante : tout acide à 4 équivalents d'hydrogène étant décomposé par la chaleur, dans certaines conditions, peut engendrer un composé analogue à l'acétone ordinaire, avec élimination d'acide carbonique et d'eau, suivant l'équation générale :

$$2C^{2m}H^{2m}O^{4} = C^{4m-2}H^{4n-2}O^{2} + C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Les acétones prennent naissance dans une foule de circonstances, particulièrement dans les suivantes qui présentent un certain caractère de généralité :

1° En oxydant régulièrement les alcools secondaires (Friedel).

C'est ainsi que l'alcool isopropylique, $C^{6}H^{8}O^{2}$, se transforme, dans ces conditions, en aldéhyde isopropylique ou acétone :

$$C^{6}H^{8}O^{2} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{6}H^{6}O^{2},$$

c'est-à-dire,

$$C^{4}H^{4}O^{2}(C^{2}H^{4}) + O^{2} = C^{4}H^{4}O^{2}(C^{2}H^{2}-) + H^{2}O^{2}.$$

2° Par l'oxydation des carbures d'hydrogène (Berthelot).

Le propylène, par exemple,

$$C^{6}H^{6} = C^{4}H^{4}(C^{2}H^{2}),$$

fournit simultanément de l'aldéhyde propylique véritable et de l'acétone, l'oxydation portant à la fois sur les deux carbures distincts qui concourent à la formation :

Aldéhyde normal. . . . . $C^{4}H^{4}(C^{2}H^{2}) + O^{2} = C^{4}H^{4}(C^{2}H^{2}O^{2})$

— secondaire. . . . . . . $C^{4}H^{4}(C^{2}H^{2}) + O^{2} = C^{4}H^{4}O^{2}(C^{2}H^{2})$.

Oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, le diphénylméthane fournit du benzophénone (Zincke) ; l'amylène peut engendrer de l'acétone par oxydation (Wurtz), etc., etc.

3° Dans la distillation sèche des sels alcalins formés par les acides monobasiques.

Fittig a observé que dans la distillation de l'acétate de calcium, l'acétone est accompagné de ses homologues supérieurs, tels que $C^{6}H^{8}O^{2}$, bouillant à 76° ; $C^{10}H^{10}O^{2}$, bouillant à 90-95° ; $C^{12}H^{10}O^{2}$, etc. D'après Limpricht, le butyrate de calcium fournit, outre le butyrone, le dérivé $C^{16}H^{16}O^{2}$ bouillant à 180°, l'acétone $C^{22}H^{22}O^{2}$ qui bout à 220°, etc. Toutes ces formations synthétiques se conçoivent aisément en admettant que les acétones dérivent de l'union de l'acide carbonique naissant avec les carbures d'hydrogène (Berthelot) :

$$C^{2}O^{4}H^{2}O^{2} + 2C^{2}H^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{6}H^{6}O^{2}$$
$$C^{2}O^{4}H^{2}O^{2} + C^{2}H^{4} + C^{4}H^{6} = 2H^{2}O^{2} + C^{8}H^{6}O^{2}, \text{ etc.}$$

4° Lorsque l'on fait réagir les chlorures acides sur certains radicaux organo-métalliques.

C'est ainsi que Freund et Pébal ont fait la synthèse de l'acétone ordinaire en attaquant le chlorure acétique par le zinc-méthyle :

$$C^4H^3ClO^2 + C^2H^3Zn = ZnCl + C^6H^6O^2.$$

A cette méthode, qui a été généralisée par Boutlerow, se rattache celle de Friedel et Crafits, qui fournit des acétones aromatiques ou mixtes par l'action de l'oxychlorure de carbone ou des chlorures acides, en présence du chlorure d'aluminium, sur les carbures aromatiques :

$$C^2O^2Cl^2 + 2C^{12}H^6 = 2HCl + C^{26}H^{10}O^2,$$

réaction que l'on peut interpréter en admettant qu'il se produit d'abord une petite quantité d'une combinaison organo-métallique entre le chlorure d'aluminium et la benzine, laquelle réagit à son tour sur l'oxychlorure.

5° Dans l'oxydation ménagée des acides tertiaires de la formule $C^{2n}H^{2n}O^6$:

$$C^{2n}H^{2n}O^6 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{2n-2}H^{2n-2}O^2.$$

6° Lorsqu'on attaque par les alcalis les éthers des acides carbacétoniques de la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^6$, ces corps se dédoublant en alcool, acide carbonique et acétone :

$$C^4H^4(C^8H^6O^6) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + C^2O^4 + C^6H^6O^2$$

7° En faisant passer à chaud dans de l'alcoolate de sodium, en présence de sels, un courant d'oxyde de carbone ; ou encore, en faisant arriver ce gaz dans un mélange d'alcoolate et d'acétate de sodium (Geuther).

8° Par l'action des anhydrides d'acides monobasiques sur les composés organo-métalliques.

Amène-t-on au contact d'un alliage de zinc et de sodium, en poudre fine, un mélange d'anhydride acétique et d'éther éthyliodhydrique, en évitant toute élévation de température, il y a formation de méthyléthylacétone (Saytzeff) ; remplace-t-on l'éther iodhydrique par l'iodure de méthyle, on obtient l'acétone ordinaire, etc.

9° En faisant réagir des acides sur les carbures benziniques, en présence de l'anhydride phosphorique, procédé qui ne paraît s'appliquer qu'aux acétones aromatiques. Par exemple, en chauffant en tubes scellés vers 180-200°, un mélange d'acide benzoïque, de benzine et d'anhydride phosphorique, on obtient du benzophénone (Collaritz et Merz).

10° Dans l'oxydation de certains dérivés oxydés. C'est ainsi qu'il se produit de l'acétone ordinaire, et d'autres acétones plus riches en carbone, par l'oxydation non seulement de l'amylène, mais encore de l'hydrate d'amylène (Wurtz).

Distille-t-on un mélange de deux sels à équivalents égaux, on obtient un *acétone mixte*, dérivé de deux carbures distincts (Williamson).

Par exemple, un mélange équimoléculaire de benzoate et d'acétate de calcium fournit un aldéhyde secondaire :

$$C^{14}H^5Ca^4 + C^4H^3CaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{16}H^8O^2,$$

c'est-à-dire,

$$C^2O^4H^2O^2 + C^{12}H^6 + C^2H^4 = 2H^2O^2 + C^{16}H^8O^2.$$

Toutefois, lorsque l'un des deux sels est un formiate, le produit obtenu dérive non plus de deux carbures, mais d'un carbure et de l'hydrogène, et constitue un aldéhyde proprement dit (Piria) :

$$C^4H^3CaO^4 + C^2HCaO^4 - C^2Ca^2O^6 + C^4H^4O^2,$$

c'est-à-dire,

$$C^2O^4H^2O^2 + C^2H^4 + H^2 = 2HO + C^4H^4O^2.$$

Tels sont les modes généraux de formation des aldéhydes secondaires.

Voici maintenant leurs réactions caractéristiques :

1° Traités par l'hydrogène naissant, ils reproduisent les alcools secondaires dont ils dérivent (Friedel) :

$$C^6H^6O^2 + H^2 = C^6H^8O^2.$$

Il se forme ordinairement et simultanément un produit intermédiaire très stable, une *pinacone*, dérivant de deux molécules acétoniques :

$$2C^6H^6O^2 + H^2 = C^{12}H^{14}O^4.$$

2° Par oxydation, ils n'engendrent pas des acides renfermant le même nombre d'équivalents de carbone, mais bien deux acides simultanés correspondant aux deux carbures primordiaux, et, généralement, chacun d'eux renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que l'un de ces deux carbures.

Ainsi, l'acétone ordinaire, dérivé d'un carbure à 4 équivalents de carbone et d'un autre à 2 équivalents seulement, fournit simultanément de l'acide acétique correspondant à l'éthylène et de l'acide formique correspondant au formène :

$$C^4H^4O^2(C^2H^2) + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4.$$

Cette propriété établit une différence capitale entre les aldéhydes proprement dits et les acétones.

3° Les aldéhydes secondaires s'unissent aux acides, avec séparation d'eau, comme les aldéhydes proprement dits, c'est-à-dire dans le rapport de 1 équivalent du premier pour 2 équivalents des seconds :

$$C^6H^6O^2 + 2HCl - H^2O^2 = C^6H^6Cl^2.$$

Ils présentent d'ailleurs de nombreux points de ressemblance avec les aldéhydes véritables, ce qui n'a rien d'étonnant, puisque l'on peut les considérer comme des aldéhydes dans lesquels un équivalent d'hydrogène est remplacé par un radical alcoolique. C'est ainsi qu'un grand nombre d'entre eux jouissent de la propriété de se combiner avec les bisulfites alcalins, ce caractère, d'après Grimm, ne se retrouvant que dans ceux qui renferment un groupe méthylique ; que le perchlorure de phosphore y remplace les éléments de l'oxygène par ceux du chlore, équivalent pour équivalent ; que l'ammoniaque, et même les ammoniaques composées donnent des dérivés azotés qui jouissent de propriétés alcalines, mais qui n'exercent aucune réduction sur les solutions ammoniacales des sels argentiques.

Avec les halogènes, ils sont susceptibles de fournir des produits de substitution, notamment avec le chlore et l'iode.

Meyer et Zublin sont parvenus, par une voie détournée, à préparer des dérivés nitrosés, dans lesquels un équivalent d'hydrogène est remplacé par le groupe AzO^2, comme le nitrosacétone, le nitrosométhylacétone. Ces dérivés substitués présentent un caractère acide et fournissent avec les alcalis des solutions fortement colorées en jaune.

L'acide azotique, en réagissant sur les acétones de la série grasse, est capable d'engendrer les dérivés dinitrés des carbures forméniques. Le 1[er] de ces corps a été découvert en 1844 par Chancel, qui l'a préparé au moyen du butyrone et de l'acide azotique; il lui donna d'abord le nom d'*acide butyronique*, puis celui d'*acide nitropropionique* ou *propylnitreux*, à la suite de recherches faites en commun avec Laurent.

Récemment, il a reconnu l'identité de ce corps avec le *dinitropropane*, que ter Meer a préparé à l'aide des méthodes de V. Meyer.

Ce dérivé dinitré est un acide énergique dont le sel d'ammonium se décompose facilement en dégageant de l'azote pur. Soumis à l'action des agents réducteurs, comme l'étain et l'acide chlorhydrique ou l'amalgame de sodium, il se transforme en acide propionique et en hydroxylamine; simplement distillé, il émet un peu de bioxyde d'azote; mais, additionné d'acide sulfurique étendu, il se dédouble intégralement en bioxyde d'azote et en acide propionique.

Les autres acétones se comportent de la même manière et fournissent les homologues de l'acide propylnitreux.

Par exemple, le propione engendre l'acide éthylnitreux, $C^4H^4(AzO^4)^2$, en atomes,

$$CH^3.CH=(AzO^2)^2 \text{ ou } CH^3.CH(O.AzO)^2,$$

corps identique avec le dinitréthane. Son sel de potassium notamment, qui est d'un beau jaune, jouit de la singulière propriété de se colorer en rouge à la lumière et de reprendre sa teinte primitive dans l'obscurité (Chancel).

Avec l'acétone ordinaire, on obtient très difficilement l'*acide méthylnitreux*, $C^2H^2(AzO^4)^2$, composé fort instable et qui fonctionne, ainsi que ses congénères, comme un acide monobasique.

Enfin, les acétones mixtes se comportent également de la même manière, les résidus nitreux paraissent se fixer de préférence sur les noyaux les plus carburés. Ainsi le méthylpropylacétone donne, comme le butyrone, l'acide propylnitreux; avec le méthylpélargonylacétone, Chiozza a préparé un acide qui n'est probablement pas autre chose que l'acide pélargonylnitreux.

Il résulte de ce qui précède que la réaction la plus caractéristique des acétones est celle qui est fournie par les agents oxydants.

Avec l'acide chromique, ou mieux un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, l'oxydation est lente, régulière, le dédoublement de la molécule s'opérant avec production de deux acides organiques distincts, comme il a été dit plus haut.

A ce sujet, Popoff a cru pouvoir formuler la loi suivante : Le résidu carbonique (C^2O^2, carbonyle) reste combiné au carbure le moins riche en carbone, tandis que l'autre carbure générateur produit un acide qui renferme le même nombre d'équi-

valents de carbone. Il a déduit cet énoncé de l'oxydation de l'éthylpropylacétone, lequel donne comme produit unique de l'acide propionique :

$$C^{12}H^{12}O^2 + 3O^2 = 2C^6H^6O^4.$$

Mais, d'après Wagner, dans l'oxydation de cet acétone, il se forme simultanément de l'acide acétique et de l'acide butyrique :

$$C^{12}H^{12}O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^8H^8O^4.$$

De même, l'oxydation de l'éthylisobutylacétone engendre les acides acétique et isovalérique, le résidu carbonique restant ici combiné au carbure le plus riche en carbone, contrairement à la loi formulée par Popoff.

Il semble, d'après cela, que la molécule se scinde d'une façon ou d'une autre, suivant les conditions dans lesquelles on opère et aussi d'après la nature des carbures générateurs. Dans les acétones de la série aromatique, comme le méthylbenzoyle, le résidu carbonique reste uni au carbure aromatique pour donner de l'acide benzoïque, tandis que le carbure alcolique s'oxyde de son côté pour fournir de l'acide carbonique, s'il s'agit d'un résidu méthylique, de l'acide acétique avec un résidu éthylique, etc.

L'oxydation du carbure générateur, qui se détache du carbonyle, produit l'acide normal correspondant, si le radical répond à un alcool normal ; un isoacide, s'il s'agit du radical d'un isoalcool ; un acétone, si le générateur est un alcool secondaire, etc. (Popoff).

Hercz a recherché si la loi de Popoff était applicable à l'oxydation des acétones par les agents oxydants autres que le bichromate de potassium et l'acide sulfurique. Il a soumis le diméthylacétone et le méthylpropylacétone à l'action du mélange chromique, de l'acide chromique libre, du permanganate de potassium, en solution acide ou alcaline, enfin du brome en présence de l'oxyde d'argent. Dans tous les cas, il a obtenu les mêmes résultats : pour l'acétone diméthylique, les acides acétique et carbonique, accompagnés parfois de petites quantités d'acide formique ; pour l'acétone méthylpropylique, les acides carbonique, acétique et propionique.

Il a étendu ses recherches au butyrone, au caprone et au palmitone. Il en conclut que la loi de Popoff se vérifie pour les acétones des acides normaux : le radical alcoolique le moins riche en carbone reste uni au carbonyle et donne naissance à l'acide correspondant, tandis que l'autre radical donne par oxydation le second acide gras.

Toutefois, il est à remarquer que l'oxydation ne se borne pas à la production des deux acides gras normaux, mais qu'elle va toujours au delà en se portant sur les premiers produits d'oxydation, même lorsque tout l'acétone n'est pas encore oxydé : il se dégage de l'acide carbonique, comme produit ultime, et l'on observe toute la série des homologues inférieurs des acides gras, formés normalement suivant la loi de Popoff (Hercz).

La formation régulière de l'acide acétique dans l'oxydation des acétones de la série grasse permet de passer d'un acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ à l'homologue immédiatement inférieur. En effet, soumet-on à la distillation sèche un mélange d'acétate de baryum et du sel de baryum de l'acide $C^{2n}H^{2n}O^4$, on obtient l'acétone $C^{2n+2}H^{2n+2}O^2$; en oxydant maintenant ce dernier par le mélange chromique, on le dédouble en

acide acétique et en acide $C^{2n-2}H^{2n-2}O^{4}$. Exemple : le stéarate de baryum et l'acétate de baryum fournissent à la distillation l'acétone $C^{38}H^{38}O^{4}$:

$$C^{36}H^{35}BaO^{4} + C^{4}H^{3}BaO^{4} = C^{2}Ba^{2}O^{6} + C^{38}H^{38}O^{2}.$$

Par oxydation, l'acétone $C^{38}H^{38}O^{2}$ se transforme en acide acétique et en acide margarique :

$$C^{28}H^{38}O^{2} + 3O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{34}H^{34}O^{4}.$$

En suivant cette marche, Krafft a préparé les acétones de la série grasse contenant de 38 à 18 équivalents de carbone; en outre, il a pu descendre de l'acide stéarique à l'acide nonylique, en passant régulièrement par tous les termes intermédiaires.

Lorsque l'on compare les points d'ébullition des acétones de la série grasse, on trouve qu'ils sont d'autant plus élevés que le poids moléculaire est plus considérable :

Acétone.	$C^{6}H^{6}O^{2}$	56°
Propione	$C^{10}H^{10}O^{2}$.	100°
Butyrone	$C^{14}H^{14}O^{2}$.	144°
Valérone	$C^{18}H^{18}O^{2}$.	166° (Ebersbach).
Caprone.	$C^{22}H^{22}O^{2}$.	165° (Brazier et Gosseleth).
Œnanthone	$C^{26}H^{26}O^{2}$.	264° (Uslair et Seccamp).

On voit que la marche n'est pas régulière, différences qui tiennent sans doute, ou à ce que les auteurs n'ont pas toujours eu des produits purs entre les mains, ou à ce qu'ils ont comparé des corps qui ne sont pas véritablement homologues entre eux. Cette dernière cause d'erreur a été éliminée par Krafft, en préparant les acétones de la série grasse au moyen des acides gras : il a vu que le point d'ébullition augmente régulièrement avec l'équivalent, les différences entre deux homologues étant toutefois d'autant plus petites que les poids moléculaires sont plus considérables. La méthode adoptée par Krafft est d'ailleurs la suivante : Soumet-on à la distillation sèche un mélange équimoléculaire d'acétate de baryum et du sel de baryum de l'acide $C^{2n}H^{2n}O^{4}$, on obtient un acétone ayant pour formule :

$$C^{2n+2}H^{2n+2}O^{2}.$$

En attaquant cet acétone par le perchlorure de phosphore en excès, à une température de 190-200°, on obtient le chlorure correspondant, $C^{2n}H^{2n+2}Cl^{2}$, lequel étant réduit par le phosphore et l'acide iodhydrique, fournit le carbure forménique $C^{2n}H^{2n+2}$. On peut donc comparer entre eux les points d'ébullition des acétones avec les carbures saturés qui en dérivent normalement, tous ces corps dérivant régulièrement les uns des autres par une méthode uniforme. On constate, en outre, que le point de fusion des acétones ainsi préparés augmente graduellement avec le poids moléculaire. Voici un tableau qui résume les expériences de Krafft à ce sujet.

ACIDES ORGANIQUES		ACÉTONES	POINTS DE FUSION	POINTS D'ÉBULLITION SOUS 100mm	CARBURES D'HYDROGÈNE		FUSION	ÉBULLITION à 0,760
Stéarique. . .	$C^{36}H^{36}O^{4}$	$C^{38}H^{38}O^{2}$	55°,5	262°,5	Nonadécane. .	$C^{38}H^{40}$	+ 32°	330°
Margarique . .	$C^{34}H^{34}O^{4}$	$C^{36}H^{36}O^{2}$	51-52°	251-252°	Octadécane. .	$C^{36}H^{38}$	+ 28°	317°
Palmitique . .	$C^{32}H^{32}O^{4}$	$C^{34}H^{34}O^{2}$	48°	242°	Heptadécane .	$C^{34}H^{36}$	+ 25°,5	303°
Pentadécylique	$C^{30}H^{30}O^{4}$	$C^{32}H^{32}O^{2}$	43°	230-231°	Hexadécane. .	$C^{32}H^{34}$	+ 18°	287°.5
Myristique . .	$C^{28}H^{28}O^{4}$	$C^{30}H^{30}O^{2}$	39°	219°	Pentadécane .	$C^{30}H^{32}$	+ 10°	270°,5
Tridécylique. .	$C^{26}H^{26}O^{4}$	$C^{28}H^{28}O^{2}$	33-34°	205-206°	Tétradécane .	$C^{28}H^{30}$	+ 5°	252°,5
Laurique . . .	$C^{24}H^{24}O^{4}$	$C^{26}H^{26}O^{2}$	28°	191°,5	Tridécane . .	$C^{26}H^{28}$	— 6°	234°
Undécylique. .	$C^{22}H^{22}O^{4}$	$C^{24}H^{24}O^{2}$	21°	177-178°	Dodécane. . .	$C^{24}H^{26}$	— 12°	214°,5
Caprique. . .	$C^{20}H^{20}O^{4}$	$C^{22}H^{22}O^{4}$	13°	161°	Undécane . .	$C^{22}H^{24}$	— 26°,5	194°,5
Nonylique . .	$C^{18}H^{18}O^{2}$	$C^{20}H^{20}O^{4}$	3°,5	142°	Décane. . . .	$C^{20}H^{22}$	— 32°	173°
					Nonane . . .	$C^{18}H^{20}$	— 51°	149°,5

On a longtemps discuté la question de savoir si les acétones sont des principes secondaires ou des principes unitaires.

La première opinion a d'abord prévalu : on les considéra comme des composés secondaires résultant de l'union de deux principes distincts, à la manière des éthers par exemple, tels que le nombre d'équivalents de carbone contenus dans chacun d'eux ne dépassait pas celui de l'acide générateur. Elle s'appuyait sur ce fait que l'acétone ordinaire régénère l'acide acétique par oxydation; en outre, elle a été fortifiée par les expériences de Chancel, ce chimiste ayant reconnu que dans la distillation des butyrates, il se forme non seulement du butyrone, $C^{14}H^{14}O^{2}$, mais encore du butyral $C^{8}H^{8}O^{2}$, corps très voisin de l'aldéhyde butyrique. On pouvait donc croire que le butyrone n'était autre chose qu'un éther dérivé du butyral, car en ajoutant à ce dernier les éléments du propylène, on obtient un corps qui possède la formule du butyrone :

$$C^{8}H^{8}O^{2} + C^{6}H^{6} = C^{6}H^{6}(C^{8}H^{8}O^{2}),$$

c'est-à-dire,

$$C^{8}H^{8}O^{2} + C^{6}H^{6}(H^{2}O^{2}) = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{14}O^{2}.$$

Dans cet ordre d'idées, l'acétone ordinaire serait un éther méthylique de l'aldéhyde ordinaire ou d'un isomère de même formule :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + C^{2}H^{2}(H^{2}O^{2}) = H^{2}O^{2} + C^{2}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{2}).$$

Mais cette théorie ingénieuse ne cadre pas avec les faits, car il n'est pas possible de reproduire à l'état de liberté les aldéhydes et les alcools, que l'on suppose combinés dans les acétones; d'autre part, on n'a pu réaliser la synthèse des acétones au moyen des aldéhydes et des alcools ou à l'aide de corps capables de les engendrer par fixation des éléments de l'eau.

Ces considérations conduisent à considérer les acétones, malgré la façon dont ils se conduisent vis-à-vis des corps oxydants, comme des composés unitaires, au même titre que les aldéhydes proprement dits, c'est-à-dire comme formés par l'union de l'acide carbonique naissant avec les carbures d'hydrogène (Berthelot).

Quant à la nomenclature adoptée pour les désigner, elle n'est pas uniforme et peut prêter à quelques confusions.

Les *acétones symétriques*, c'est-à-dire renfermant le résidu carbonique uni à deux équivalents d'un même carbure d'hydrogène, ont été habituellement désignés, comme l'acétone lui-même, par un mot dérivé de l'acide générateur suivi de la terminaison *one*. Exemples : le *propione*, dérivé normal de l'acide propionique ; le *butyrone*, qui dérive de l'acide butyrique, etc.

Toutefois, Chancel, au lieu d'appeler *benzone* l'acétone dérivé de l'acide benzoïque, lui a donné le nom de *benzophénone*, et l'on s'est servi de mots semblables pour désigner d'autres corps aromatiques, comme l'*acétophénone*, le *phtalophénone*.

Pour désigner les *acétones mixtes*, résultant de l'union de deux carbures différents avec le résidu carbonique, on a utilisé les noms des deux carbures qui concourent à leur formation. Exemple : le *méthyle-valéryle*, que l'on pourrait aussi bien désigner, dans cette manière de voir, sous le nom d'*isobutyle-acétyle*.

Si, avec Limpricht, on considère les acétones mixtes comme des acétones symétriques dans lesquels un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par des groupes hydrocarbonés, on donnera les noms de *méthylbutyrone*, d'*éthylbutyrone*, de *propylbutyrone*, aux corps qui prennent naissance dans la distillation du butyrate de calcium et qui renferment C^2H^2, C^4H^4, C^6H^6 en plus que le butyrone ; mais il est évident que l'on ne peut plus distinguer clairement, dans cette nomenclature, les générateurs des acétones.

En Allemagne, on ajoute à la suite des deux radicaux hydrocarbonés le nom de *kétone :* l'acétone ordinaire est le *diméthylkétone*, le méthyl-benzoyle ou acétophénone est le *méthylphénylkétone*, etc.

On a aussi proposé de remplacer le mot kétone par celui de *carbonyle*, l'acétone devenant du *diméthylcarbonyle ;* l'acétophénone, du méthyl-phényl-carbonyle, etc.

Les acétones ont été partagés en divers ordres suivant l'atomicité de l'alcool générateur. On n'a guère étudié jusqu'ici, d'une manière approfondie, que les aldéhydes secondaires de la série grasse, lesquels sont isomères avec les aldéhydes proprement dits, auxquels ils répondent terme pour terme.

CHAPITRE II

ACÉTONE ORDINAIRE

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^6O^2 = C^4H^4O^2[C^2H^2 —$
Atom. . . . . $C^3H^6O = CH^3.CO.CH^3$.

Syn. : *Acétone — Esprit pyroacétique — Diméthylkétone — Méthyl-acétyle.*

Historique.

L'acétone a été entrevu au siècle dernier par Courtenvaux, Monnet et Lassone. Dès l'année 1754, le marquis de Courtenvaux remarqua que les dernières portions pyrogénées de la distillation sèche de l'acétate de cuivre étaient surtout constituées par une liqueur à odeur spiritueuse, piquante, très légère, très inflammable.

En 1807, Desrone, ayant saturé cette liqueur, encore acide, par le carbonate de potassium, obtint un liquide neutre, très volatil, d'une odeur vive et pénétrante, d'une saveur chaude et piquante, qu'il considéra comme un éther auquel il donna le nom d'*éther pyroacétique*. C'était de l'acétone presque pur. Il fait observer que cette liqueur ne tire pas son origine de l'alcool, mais qu'elle se forme pendant la distillation même, par suite de la destruction pyrogénée de l'acétate de cuivre.

Deux années après, Chenevix confirma les assertions de Desrone. Il reconnut que le liquide n'était pas un éther, et il lui donna le nom d'*esprit pyroacétique*. Il constata qu'il se produisait dans la distillation de plusieurs acétates, notamment dans ceux qui ne se décomposent qu'à une température élevée, comme les acétates de plomb, de zinc, de manganèse, de baryte et de chaux, de potasse et de soude. Il s'est assuré que tous ces sels, par destruction pyrogénée, fournissent un seul et même liquide bouillant à 59°.

En 1832, Dumas a déduit la composition de l'esprit pyroacétique de son analyse et de sa densité de vapeur, données conduisant à la formule $C^6H^6O^2$, qui répond à 4 volumes de vapeurs. Mais il en méconnut la nature, car il pense, comme Matteuci, que c'est une sorte d'éther acétique dérivant d'un carbure d'hydrogène particulier.

R. Kane admit que c'était une sorte d'alcool qu'il appela *alcool mésitique*, auquel il attribua la formule $C^{12}H^{12}O^4$. Il en dériva un carbure d'hydrogène, le mésitylène, ainsi que divers autres composés qui s'y rattachent d'une manière plus ou moins directe, mais qui n'étaient pas de nature à fixer définitivement son rôle chimique et sa constitution.

Le premier, Chancel s'est approché de la vérité en considérant l'acétone et ses

congénères, comme des combinaisons aldéhydiques résultant de l'union des aldéhydes avec les carbures éthyléniques, c'est-à-dire comme des éthers aldéhydiques. Enfin, la fonction aldéhydique a été définitivement mise en lumière par Friedel : l'acétone est l'aldéhyde secondaire de l'alcool isopropylique, car il engendre ce dernier par simple fixation d'hydrogène.

La synthèse de l'acétone a été effectuée par Freund et Pébal. Dans ces dernières années, un grand nombre de chimistes ont complété son histoire : Berthelot, Fittig, Friedel, Heintz, Landolph, Linnemann, Mulder, Pauloff, Stædeler, Ureck, etc., etc.

Formation — Préparation

L'acétone prend naissance dans une foule de réactions :

1° En oxydant le propylène (Berthelot), ou son hydrate, l'alcool isopropylique (Friedel) :

$$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2$$
$$C^6H^6(H^2O^2) + O^2 = C^6H^6O^2 + H^2O^2.$$

2° Lorsqu'on fait passer l'acide acétique dans un tube chauffé au rouge :

$$2C^4H^4O^4 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^6H^6O^2.$$

3° En distillant l'acétate de cuivre (Desrone), les acétates de plomb, de baryte, de chaux (Chenevix), ou encore lorsqu'on fait passer l'acide acétique en vapeur, son anhydride ou l'éther acétique sur de la poudre de zinc chauffée au-dessus de 300° (Hans Jahn).

4° Par l'oxydation de divers corps dans lesquels on admet l'existence du radical *isopropyle*, comme l'amylène (Wurtz), l'isopropylœnanthyle (Popoff), l'acide isobutyrique, etc.

5° Lorsqu'on fait réagir l'oxyde d'argent sur le diiodhydrate d'allylène (Sorokine); ou bien en distillant de l'acide sulfurique saturé d'allylène, puis étendu d'eau (Schrohe), ou encore en chauffant ce gaz au bain-marie avec de l'eau et du bromure d'argent (Kutscheroff).

6° Lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 100°, dans l'alcool absolu, un mélange équimoléculaire de méthylchloracétol et d'acétate d'argent (Spring).

7° En faisant réagir le chlorure acétique sur le zinc-méthyle (Pébal et Freund) :

$$C^2H^3Zn + C^4H^3ClO^2 = ZnCl + C^6H^6O^2.$$

8° Dans la distillation par la chaleur seule d'un grand nombre de matières organiques : bois, sucre, acides tartrique, citrique, lactique, etc.; ou encore mieux en chauffant quelques-uns de ces corps, comme le sucre et la gomme, avec la chaux (Fremy). C'est ainsi que la distillation sèche d'un mélange de sel de seignette et de chaux vive fournit de l'acétone et de la benzine; qu'il se forme de l'acétone lorsqu'on distille l'acide citrique avec le double de son poids de chaux vive (Freild), etc.

9° En oxydant l'acide citrique par l'acide permanganique (Péan de Saint-Gilles).

10° En attaquant par divers réactifs certains dérivés hologénés du propylène, tels que : le β-propylène monobromé par l'oxyde mercurique et l'acide acétique, à la température de 100°, ou plus simplement encore par 20 volumes d'eau à 190°; le

bromure de propylène par 6 volumes d'eau, à 180°; le chlorure de propylène par 20 volumes d'eau, à 220°, ce qui donne un mélange d'acétone et d'aldéhyde propionique (Linnemann); le propylène chloré, dissous dans l'acide sulfurique, puis étendu d'eau et distillé, etc.

11° On obtient dans l'industrie de grandes quantités d'acétone, comme produit secondaire, dans la préparation de l'aniline, lorsqu'on distille l'acétate de fer provenant de l'action du fer et de l'acide acétique sur la nitrobenzine.

12° Enfin, on a signalé la présence de l'acétone dans l'urine de certains diabétiques (Markownikoff), ce qui constitue d'après certains auteurs une maladie nouvelle, l'*acétonurée* (Kussmaul). Rupstein admet que ces urines contiennent de l'acide éthyldiacétique, corps qui se dédouble avec le temps ou sous l'influence de la chaleur en acétone, alcool et acide carbonique. Toutefois, ni l'acétone, ni l'acide éthyldiacétique ne peuvent être la cause de la coloration rouge que prennent les urines diabétiques par le perchlorure de fer ou l'acide sulfurique (Cornillon et Malet).

Pour préparer l'acétone dans les laboratoires, on chauffe de l'acétate de chaux sec, jusqu'au rouge sombre, dans une cornue en grès, ou mieux dans une bouteille en fer, analogue par exemple à celles qui servent au transport du mercure (fig. 2).

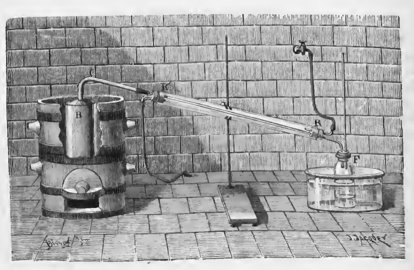


Fig. 2.

On reçoit les produits qui distillent dans un récipient soigneusement refroidi; on les rectifie, de manière à ne recueillir que ce qui passe au-dessous de 60°; puis on les fait digérer avec de la chaux vive concassée, et on les redistille sur un peu de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. On rectifie une dernière fois sur du chlorure de calcium. Le caméléon, qui n'a pas d'action à froid sur l'acétone, a été proposé pour effectuer la purification du produit (Péan).

On peut remplacer avantageusement l'acétate de chaux par celui de baryum, qui se décompose à une température moins élevée.

Pour avoir de l'acétone tout à fait pur, on le combine au bisulfite de soude, on

lave les cristaux à l'éther, puis on les décompose par un soluté de carbonate de soude.

Propriétés.

L'acétone est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, légèrement poivrée, d'une saveur brûlante, bouillant à 56°,3 (Regnault), à 55°,55 (Thorpe), ayant pour densité 0,8144 à la température de zéro et 0,79945 à 13°,9 (Kopp). Sa chaleur spécifique est sensiblement égale à la moitié de celle de l'eau ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,0025, chiffre qui se confond avec la densité théorique (Dumas).

Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il ne dissout ni la potasse, ni le chlorure de calcium, tandis que la plupart des résines, des matières camphrées et des corps gras s'y dissolvent aisément; le coton-poudre y est aussi facilement soluble.

Sous l'influence de l'effluve électrique, l'acétone se dédouble en oxyde de carbone et hydrure d'éthylène :

$$C^6H^6O^2 = C^2O^2 + C^4H^6.$$

Toutefois, ces deux gaz sont accompagnés d'hydrogène et d'une petite quantité d'acide carbonique et d'éthylène, provenant sans doute de réactions secondaires. Il est digne de remarque que la chaleur seule se comporte exactement de la même manière (Maquenne), comme on peut le voir d'après le tableau ci-dessous :

	EFFLUVE	ROUGE SOMBRE	ROUGE BLANC
Acide carbonique	1.1	1.2	0.6
Oxyde de carbone	39.5	39.5	36
Éthylène	4	7	3.3
Éthane	29.7	22.4	21.8
Hydrogène	25.7	29.0	38.3

Traité par l'eau et l'amalgame de sodium, l'acétone se transforme en alcool isopropylique (Friedel) :

$$C^6H^6O^2 + H^2 = C^6H^8O^2.$$

Avec l'acide iodhydrique à 280°, il y a formation d'hydrure de propylène (Berthelot) :

$$C^6H^6O^2 + 2H^2 = H^2O^2 + C^6H^8.$$

L'acétone ne s'oxyde pas aisément.

En y versant peu à peu une fois et demie son volume d'acide nitrique fumant, une vive réaction se manifeste, et, au bout de quelques heures, il se dépose des cristaux incolores d'acide oxalique (Mulder) :

$$C^6H^6O + 7O^2 = C^4H^2O^8 + C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Un mélange de 30 centimètres cubes d'acétone et de 10 centimètres cubes seulement d'acide fumant ne s'échauffe que lentement. Lorsque la réaction est devenue

très vive et que l'on ajoute de l'eau, il se précipite un corps huileux, soluble dans l'alcool et dans l'éther, le *rouge d'acétone* de Mulder. Ce corps est peu stable, il se dissout dans le sulfhydrate d'ammonium; en évaporant la solution et en lavant le résidu avec de l'alcool concentré, il reste un corps qui se dissout dans l'alcool faible et qui se dépose par évaporation sous forme d'une substance brune. Cette dernière se dissout dans l'eau avec une coloration rouge foncé ; ses solutés acidulés, attaqués par le zinc, se décolorent complètement, sans qu'il soit possible de faire réapparaître la coloration par les oxydants.

Avec un agent oxydant moins énergique que l'acide nitrique, comme le mélange chromique, il y a formation d'acide acétique et d'acide carbonique :

$$C^6H^6O^2 + 4O^2 = C^4H^4O^4 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

L'acide carbonique provient de la combustion de l'acide formique, premier terme de la réaction :

$$C^6H^6O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4.$$

En effet, sous l'influence d'oxydations ménagées, de l'oxygène électrolytique par exemple, on obtient à la fois les acides acétique et formique. D'ailleurs, avec la chaux sodée, vers 300°, il y a production d'acétate et de formiate de chaux. Il en est de même avec l'hydrate de potasse, si la température n'est pas trop élevée; dans le cas contraire, il se dégage du gaz des marais et il reste comme résidu du carbonate de chaux :

$$C^6H^6O^2 + 2KHO^2 = 2C^2H^4 + C^2K^2O^6.$$

Le sodium se dissout lentement dans l'acétone avec dégagement de chaleur et production d'une bouillie épaisse que l'on soumet à la distillation. Le produit distillé, dissous dans une petite quantité d'eau bouillante, abandonne par le refroidissement de belles tables carrées, isolées et transparentes. Ces cristaux renferment de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent en partie dès qu'on les expose pendant quelque temps à l'air; il n'est même pas possible de les dessécher dans le vide sans une cloche sulfurique, car ils se volatilisent dans ces conditions. Simplement exprimés dans du papier buvard, ils répondent à la formule $C^6H^{12}O^8$, ou, si l'on veut,

$$C^6H^6O^2 + 3H^2O^2.$$

On peut donc les considérer comme de l'acétone ou une modification isomérique unie à 3 molécules d'eau de cristallisation. On ne parvient pas à les déshydrater en les laissant séjourner sur l'acide sulfurique ou en les distillant sur le chlorure de calcium. Ils semblent d'ailleurs absorber les éléments de l'eau qu'ils contiennent au moment où l'acétone est attaqué par le sodium, et non lorsqu'on les fait cristalliser dans l'eau (Fittig).

Lorsqu'on abandonne pendant plusieurs semaines l'acétone avec de la chaux, le mélange finit par se solidifier et on recueille à la distillation fractionnée deux liquides : l'un bouillant vers 131°, miscible dans l'eau, ayant une odeur de menthe poivrée, et pour formule $C^{12}H^{10}O^2$, liquide probablement identique avec l'oxyde de mésityle de Kane; l'autre bouillant vers 220°, ayant pour formule $C^{18}H^{14}O^2$, isomérique ou identique avec le phorone, qui dérive de l'acide camphorique.

En tout cas, ces deux corps résultent évidemment d'une condensation moléculaire, suivie d'une déshydratation :

$$2C^6H^6O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^2$$
$$3C^6H^6O^2 - 2H^2O^2 = C^{18}H^{14}O^2.$$

L'action de l'ammoniaque, ainsi que celle des halogènes, sera exposée plus loin.

En distillant l'acétone avec du chlorure de chaux, on observe la formation du chloroforme.

Avec le perchlorure de phosphore, Friedel a obtenu simultanément deux liquides inégalement volatils :

1° Le *méthylchloracétol* ou *chlorure d'acétone*, $C^6H^6Cl^2$, liquide bouillant à 69°,7, isomérique avec le chlorure de propylène normal, le chlorure de propylène ordinaire et le chloropropylol, corps qui entrent respectivement en ébullition à 177°, 96°,8, 85-87°.

2° Un chlorure très volatil, C^6H^5Cl, bouillant à 25°, isomérique avec le propylène chloré-β, qui bout à 35°, et le chlorure d'allyle, qui bout à 46° (Voy. Carbures d'hydrogène, art. *Propylène*).

Lorsqu'on additionne de quelques gouttes d'oxychlorure de phosphore un mélange de 2 parties de pyrogallol et de 1 partie d'acétone, le tout entre en ébullition, puis se prend en une masse qu'on lave à l'eau froide et que l'on fait cristalliser dans l'alcool faible. C'est la *gallacétonine* de Wittenberg, corps très soluble dans l'alcool et dans l'éther, donnant avec le chlorure ferrique une coloration pourpre, ayant pour formule $C^{18}H^{10}O^6$ [1].

L'acétone possède la propriété de s'unir avec certains oxydes métalliques et aussi avec quelques sels.

La *combinaison mercurique* s'obtient en dialysant de l'acétone et du sublimé corrosif avec une dissolution faible de potasse caustique. Il reste sur le dialyseur un liquide qui donne par évaporation un corps solide répondant à la formule

$$C^6H^6O^2 2HgO.$$

Lorsque le soluté est suffisamment concentré, il se prend avec le temps en une masse gélatineuse, laquelle prend naissance immédiatement par l'addition d'une petite quantité d'acide acétique, d'acide chlorhydrique ou sulfurique, et même de certains sels neutres, comme l'acétate de sodium, le chlorure mercurique lui-même, le carbonate de chaux ; d'ailleurs, une température de 50° produit le même effet.

L'hydrogène sulfuré précipite le mercure de la solution et on obtient ensuite de l'acétone à la distillation. Quant à la matière desséchée, soumise à une distillation ménagée, elle donne de l'acétone, des produits empyreumatiques et du mercure.

On observe des combinaisons analogues avec le propione, le butyrone, le valérone (Emerson Reynolds).

L'*acéchlorplatine* de Zeize,

$$C^{12}H^{10}O^2.Pt^2Cl^2,$$

paraît être une combinaison de chlorure de platine et d'oxyde de mésityle. On le

1. *Journal für praktische Chemie* (2), t. XXVI, p. 66 ; *Soc ch.*, t. XXXIV, p. 74.

prépare en amenant en consistance sirupeuse une dissolution de chlorure platinique dans l'acétone; il se dégage de l'acide chlorhydrique et le résidu abandonne à l'eau une petite quantité d'un corps qui ne tarde pas à se déposer sous forme d'une poudre jaune cristalline. Chauffé graduellement, ce corps commence à se décomposer vers 100°, dégage de l'acide chlorhydrique et donne finalement du platine carburé, renfermant 11 pour 100 de carbone.

Le fluorure de bore est énergiquement absorbé par l'acétone, avec élévation de température. Le produit final, qui est un liquide dense, épais, fortement coloré, abandonne à la distillation des torrents de fluorure de bore, accompagnés d'acide fluorhydrique et d'un liquide jaune qui passe de 120 à 160°. Au-dessus de cette température, jusqu'à 200°, il ne distille presque plus rien et il reste dans la cornue un liquide épais, noirâtre.

Le liquide passant de 120 à 160°, maintenu pendant quelque temps dans un appareil à reflux, pour le priver du fluorure de bore qu'il contient, fournit à la distillation fractionnée les produits suivants :

1° Un *acétone fluoborique-α*, $C^6H^6O^2.Bo^4Fl^5H^5O^8$.

Liquide limpide, mobile, distillant à 120-122°, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant. Par sa combustion avec l'oxyde de cuivre, dans un courant d'oxygène, il détermine au début une vive explosion, accompagnée d'une flamme verte. De cette oxydation résulte un corps solide, blanc, qui se sublime à une température élevée et brûle alors régulièrement en traversant la colonne cuivrique.

2° Un *acétone fluoborique-β*, corps isomérique avec le précédent, bouillant à 90-92°, cristallisant aisément en petites lames brillantes, fusibles à 36°.

3° Un *acétone borique* $C^6H^6O^2(BoHO^2)^2$.

Liquide mobile, limpide, bouillant vers 50°, non solidifiable dans un mélange réfrigérant, paraissant résulter de la décomposition à l'ébullition des acétones fluoboriques.

Les composés ci-dessus présentent d'ailleurs plusieurs caractères communs : exposés à l'air humide, ils répandent d'épaisses vapeurs blanches; l'eau les décompose immédiatement avec séparation d'acide borique et formation de composés volatils, doués d'une odeur agréable; avec le sodium, ils donnent du fluorure de sodium et des produits gazeux; enfin, ils brûlent aisément avec une flamme verte (Landolph).

Landolph a encore signalé l'existence :

1° D'un *acétone monofluorhydrique*, $C^6H^6O^2.HFl$, liquide bouillant à 55° et brûlant avec une flamme bleuâtre;

2° D'un *acétone difluorydrique*, corps gazeux à la température ordinaire, liquéfiable dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, bouillant à 12-15°. Soumis à l'action de la chaleur, il se dissocie complètement, car il donne une densité de vapeur égale à 1,72, au lieu de 3,18.

Lorsque l'on ajoute à l'acétone une solution concentrée de bisulfite de potasse ou de soude, le mélange s'échauffe et il se dépose par le refroidissement une combinaison cristalline.

Le *sulfite d'acétone-ammonium* (sulfite de mésityl-ammonium) s'obtient à l'aide d'une dissolution concentrée de bisulfite d'ammonium. Bien qu'il se produise au moment du mélange un vif dégagement de chaleur, il ne se dépose pas de cristaux par le refroidissement.

Distillé sur de la chaux caustique, ce sel dégage un alcali volatil, probablement la méthyl éthylamine, donnant un chlorhydrate soluble dans l'alcool absolu.

Le *sulfite de potassium et d'acétone*,

$$S^2O^4(C^6H^6O^2KO) + Aq,$$

se présente sous la forme de paillettes assez solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool. Il se décompose à chaud en donnant des produits empyreumatiques et régénère de l'acétone pur sous l'influence du carbonate sodique (Limpricht).

Lorsqu'on ajoute à une solution concentrée de sulfite de potassium de l'acétone bichloré, le liquide s'échauffe spontanément, la couche chlorée disparaît et l'on peut séparer, à l'aide de l'alcool, un sel particulier, l'*acétone sulfite de potassium*, $C^6H^5K.S^2O^6$, corps qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4Cl^2O^2 + S^2K^2O^6 + H^2O^2 = C^6H^5ClO^2 + HCl + S^2K^2O^6$$
$$C^6H^5ClO^2 + S^2K^2O^6 = C^6H^5K.S^2O^6 + KCl.$$

Les acides étendus n'attaquent pas ce sel ; l'acide nitrique l'oxyde violemment avec formation d'un corps jaune résineux.

L'*acide acétone-sulfureux*,

$$C^6H^6O^2.S^2O^4,$$

se prépare en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. C'est un liquide sirupeux, incristallisable, qui forme avec les bases les sels suivants :

L'*acétone sulfite de baryum*, $C^6H^5Ba.S^2O^6 + Aq$, corps qui cristallise en lames brillantes, incolores, perdant à 100° leur eau de cristallisation.

L'*acétone sulfite de plomb*, $C^6H^5PbS^2O^6 + Aq$.

Lamelles incolores, solubles dans l'eau, à réaction acide, fusibles à 140°, se décomposant à 170°.

L'*acétone sulfite de mercure*, qui se présente sous forme de lamelles incolores, insolubles dans l'eau.

L'*acétone sulfite de cuivre*, sel en lamelles solubles, d'un bleu verdâtre, à réaction acide, retenant de l'eau de cristallisation.

L'acétone sulfite de potassium sec, chauffé avec du cyanure de potassium, fournit un sublimé cristallin, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, sorte de cyanure qui paraît répondre à la formule $C^6H^5(C^2Az)O^2$.

Dès l'année 1863, Wilde avait observé un acide acétone sulfureux, probablement identique avec le précédent, en faisant réagir deux parties d'acide sulfurique concentré sur une partie d'acide citrique sec, ce qui n'a rien d'étonnant, car un tel mélange fournit simultanément de l'acétone et de l'acide sulfureux. D'ailleurs, l'auteur décrit dans son mémoire un sel de baryum $C^6H^5BaS^2O^6$, cristallisable en aiguilles déliées, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, ainsi qu'un sel de cuivre cristallisé en fines aiguilles vertes, insolubles dans l'alcool.

En faisant réagir l'iode sur l'acétone, en présence du phosphore, et en neutraisant ensuite par le carbonate de baryum, R. Kane a obtenu un sel auquel il a attribué la formule

$$C^6H^6Ba^4PhO^4.$$

Mulder ayant répété cette expérience, a trouvé à ce sel une composition différente et l'a envisagé comme du phosphite de baryte et d'acétone :

$$C^6H^6BaPhO^6 = PhO^3BaO.C^6H^6O^2.$$

Ce corps est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; fortement chauffé, il répand l'odeur de l'hydrogène phosphoré. Il est combustible et laisse comme résidu du phosphate de baryum.

Son soluté aqueux fait la double décomposition avec le carbonate de soude: il se précipite du carbonate de baryum et il reste en solution, dans le liquide filtré, un phosphite de soude et d'acétone que l'on peut isoler, par évaporation, sous forme d'une masse amorphe.

PRODUITS DE SUBSTITUTION.

DÉRIVÉS CHLORÉS

I

ACÉTONE MONOCHLORÉ

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^5ClO^2$
{ Atom. . . . . $C^3H^5ClO = CH^3.CO.CH^2Cl.$

On observe la formation de ce produit de substitution :

1° Dans l'électrolyse d'un mélange d'acide chlorhydrique aqueux et d'acétone (Riche);

2° En faisant réagir l'acide hypochloreux sur l'acétone (Mulder);

3° Par l'action ménagée du chlore sur l'acétone renfermant de l'alcool méthylique (Kriwaksin, Bischoff);

4° En traitant par l'acide sulfurique le propylène dichloré (Henry). Il suffit pour cela d'ajouter 45 grammes de propylène dichloré à 250 grammes d'acide sulfurique concentré, d'étendre l'eau après un quart d'heure d'action, puis de distiller;

5° Lorsqu'on attaque le bromopropylène, C^6H^5Br, ou le propylène chloré, C^6H^5Cl, par l'oxyde mercurique et l'acide hypochloreux (Linnemann).

L'acétone monochloré, isomérique avec l'épichlorhydrine, est un liquide huileux qui agit vivement sur les yeux et sur la muqueuse nasale; il bout à 119° (Riche), à 119° (Linnemann); sa densité à 16° est égale à 1,162.

La potasse en excès le colore en rouge carmin. L'hydrogène naissant, par exemple, un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, le ramène à l'état d'acétone. Chauffé avec de l'oxyde d'argent humide, il donne à la fois des acides glycolique, formique et acétique, ainsi que des produits noirâtres.

Il se combine au bisulfite de soude pour former un corps cristallisé qui répond à la formule

$$C^6H^6ClO^2.S^2NaHO^6.$$

Avec le sulfocyanure d'ammonium, il engendre une base bien cristallisée, ayant pour formule $C^{10}H^{7}Az^{3}S^{2}$ (Norton, Tcherniak). Cette base sulfurée, fusible à 114°, prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^5ClO^2 + 2(AzH^4C^2AzS^2) = H^2O^2 + AzH^4Cl + C^{10}H^7Az^3S^2.$$

Traité par l'acide azotique fumant, l'acétone monochloré engendre du *nitrochloracétone*,

$$C^6H^4(AzO^4)ClO^2,$$

corps très soluble dans l'éther, cristallisant en prismes fusibles à 110° (Glutz). Chauffé avec de l'eau, il donne des cristaux fusibles à 171° (Barbaglia).

Avec l'acétate de potasse, en solution alcoolique, l'acétone monochloré fournit un éther,

$$C^6H^4O^2(C^4H^4O^4),$$

que l'on peut isoler par distillation. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, bout vers 175°. Il est neutre au moment de sa préparation, mais il devient acide à l'air humide et au contact de l'eau ; toutefois, on n'a pas réussi à isoler l'alcool qui lui correspond.

Lorsqu'on fait digérer l'acétone monochloré au bain-marie, pendant 24 heures, avec un soluté alcoolique concentré d'acide cyanhydrique, on obtient par évaporation une huile soluble dans l'eau, qui ne peut être purifiée par distillation, sans doute une cyanhydrine répondant à la formule

$$C^6H^5ClO^2.\ C^2AzH,$$

car elle se dédouble, sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu, en ammoniaque et en acide monochloracétonique :

$$C^6H^5ClO^2.C^2AzH + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^7ClO^6.$$

Le *monochlocétonate de sodium* est une masse cristalline, déliquescente; il en est de même du sel d'ammonium, qui ne cristallise que dans le vide.

Le chlore de cet acide peut être remplacé par le cyanogène (Bischoff).

L'acétone monochloré ne donne pas de résultats nets avec l'anhydride benzoïque, mais il en est tout autrement avec le benzoate de potassium : il se forme du *benzoate de pyruvyle*, $C^6H^4O^2(C^{14}H^6O^4)$, en atomes

$$CH^3.CO.CH^2.C^7H^5O^2,$$

composé qui fond à 25° et bout vers 245°. Il se dépose dans l'éther en beaux prismes incolores, qui réduisent la liqueur cupropotassique, même à froid, et que l'anhydride benzoïque, vers 180°, colore peu à peu, tandis qu'il se sublime de l'acide benzoïque (Von Romburgh).

II

DICHLORACÉTONES.

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^4Cl^2O^2$.
Atom. . . . . $C^3H^4Cl^2O^2$.

On connaît deux isomères répondant à cette formule, les dichloracétones symétrique et dissymétrique.

1° *Dichloracétone dissymétrique*, en atomes

$$C^3H^4Cl^2O^2 = CH^3.CO.CCl^2.$$

On l'obtient en saturant de chlore l'acétone pur et refroidi, jusqu'à ce qu'il se développe une coloration jaune et qu'il se dégage des fumées d'acide chlorhydrique. Arrivé à ce terme, on chasse l'acide chlorhydrique au réfrigérant ascendant, on distille et on sépare par fractionnement ce qui passe à 120° (Bischoff).

Il se forme aussi dans l'électrolyse d'un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique (Mulder).

Conrad l'a préparé en chauffant à 180°, avec de l'eau, l'éther acétylbichloré :

$$C^4H^4(C^8H^4Cl^2O^6) + H^2O^2 = C^2O^4 + C^4H^4(H^2O^2) + C^6H^4Cl^2O^2.$$

C'est un liquide d'une odeur éthérée, agréable, bouillant à 120°, ayant pour densité 1,326 à zéro (Theegarten). Il est peu soluble dans l'eau et se combine aux bisulfites alcalins (Fittig).

Avec le perchlorure de phosphore, il donne le carbure chloré $C^6H^2Cl^4$, ainsi qu'une petite quantité du dérivé perchloré $C^6H^3Cl^5$.

Traité par le sulfhydrate de potassium, KS.SH, il fournit un composé dans lequel le chlore est remplacé par du soufre,

$$C^6H^4S^2O^2,$$

produit peu stable, soluble dans l'éther, dont le soluté alcoolique précipite en rouge par le sous-acétate de plomb, tandis que la liqueur aqueuse retient en dissolution un corps qui réduit le carmin d'indigo et répand l'odeur du caramel lorsqu'on le chauffe.

Une dissolution aqueuse et concentrée d'acide cyanhydrique dissout à chaud le dichloracétone, d'où résulte un soluté jaunâtre qui abandonne, par évaporation, un liquide oléagineux ayant pour formule

$$C^6H^4Cl^2O^2.C^2AzH.$$

Cette cyanhydrine, chauffée au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré, donne de l'ammoniaque et un acide dichloroxy-isobutyrique :

$$C^6H^4Cl^2O^2.C^2AzH + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^6Cl^2O^6.$$

Cet acide fond à 82-83°; il ne peut être distillé sans altération; néanmoins, on peut le sublimer lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Il cristallise dans l'éther en aiguilles soyeuses, ou même en prismes épais, lorsqu'on évapore lentement le soluté en présence d'une petite quantité d'alcool.

C'est un acide monobasique, dont les sels cristallisables sont plus ou moins solubles dans l'eau. Sa solution alcoolique, saturée de gaz chlorhydrique, fournit un éther huileux,

$$C^4H^4(C^8H^6Cl^2O^6),$$

qui distille un peu au-dessus de 200°, mais en se décomposant en partie (Bischoff).

2° *Dichloracétone symétrique*, en atomes

$$C^3H^4Cl^2O^2 = CH^2Cl.CO.CH^2Cl.$$

Il se forme dans plusieurs circonstances :

Dans l'oxydation de la dichlorhydrine symétrique, bouillant à 174°, au moyen de l'acide chromique (Glutz et Fischer, Marköwnikoff);

En chlorurant directement l'acétone (Barbaglia);

En traitant l'acétone diiodé par le chlorure d'argent (Völker);

En faisant réagir le gaz phosgène sur l'acétone (Wroblewski).

Pour le préparer, on ajoute à une dissolution bouillante de dichlorhydrine un mélange de chromate de potassium (15 °/°) et d'acide sulfurique étendu (23 °/°), on épuise le produit distillé avec de l'éther : par le refroidissement, dans un mélange réfrigérant, le dichloracétone se dépose sous forme d'une masse cristalline.

Il est en aiguilles assez solubles dans l'eau, à odeur pénétrante, fusibles à 42°,5, bouillant à 168-169° sous la pression de 0,723 (Hörmann), à 172° (Völker, Markownikoff).

Il donne avec une solution concentrée de bisulfite de soude un sel cristallisé qui a pour formule

$$C^6H^4Cl^2O^2.S^2NaHO^6 + Aq.$$

Il forme avec l'acide cyanhydrique une cyanhydrine cristallisée

$$2C^6H^4Cl^2O^2.C^2AzH,$$

insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

III

TRICHLORACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^3Cl^3O^2$.
Atom . . . . . $C^3H^3Cl^3O = CH^3.CO.CCl^3$.

Syn. : *Méthylchloral*.

Ce corps a été obtenu pour la première fois par Bouis dans la chloruration de l'alcool méthylique; mais sa formation était due dans ce cas à la présence de l'acétone, car l'alcool méthylique pur, retiré de l'éther méthyloxalique, n'en fournit pas de traces. Kræmer l'a aussi observé dans l'action du chlore sur l'aldéhyde isobutylique impur : ici encore la formation est due à la présence de l'acétone (Bischoff).

On a signalé sa formation dans l'attaque par le chlore du citraconate et du chlorocitramalate de sodium :

$$C^{10}H^6ClNaO^{10} + Cl^2 = C^6H^5ClO^2 + NaCl + HCl + 2C^2O^4$$
$$C^6H^5Cl^2O^2 + 2Cl^2 = 2HCl + C^6H^3Cl^3O^2.$$

Une transformation analogue s'observe également avec le mésaconate de sodium sous l'influence du chlore, mais l'action est moins énergique qu'avec le citraconate sodique (Morawski).

C'est un liquide huileux, bouillant à 170-171°, sans éprouver de décomposition. Il se combine à l'eau pour former un hydrate

$$C^6H^3Cl^3O^2 + 2H^2O^2,$$

qui fond à 43-44°, mais qui se dissocie en partie à la distillation. Fondu et traité par un courant de gaz chlorhydrique, l'eau est également enlevée, avec mise en liberté du générateur.

Le trichloracétone est réduit par l'amalgame de sodium et ramené à l'état d'acétone. L'hydrate de baryum le dédouble en chloroforme et en acide acétique :

$$C^6H^3Cl^3O^2 + BaHO^2 = C^2HCl^3 + C^4H^3BaO^4.$$

Additionné de potasse caustique, il dégage avec l'aniline, suivant la réaction indiquée par Hoffmann, une odeur marquée de cyanure de phényle.

Chauffé à 100° avec de l'eau, il se scinde en acides chlorhydrique, carbonique et acétique.

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins. Par contre, il s'unit à l'acide cyanhydrique pour former un corps huileux que l'acide chlorhydrique convertit en acide trichloracétonique,

$$C^8H^5Cl^3O^6,$$

corps peu stable, huileux, incristallisable, dont le sel d'argent se dédouble très facilement en abandonnant du chlorure d'argent.

IV

TÉTRACHLORACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . $C^6H^2Cl^4O^2$.
{ Atom . . . . $C^3H^2Cl^4O = CH^2Cl.CO.CCl^3$.

L'acétone, contenant de l'alcool méthylique, se colore par le chlore successivement en rouge, en brun, en jaune et en jaune verdâtre. Longtemps avant la saturation, il se sépare une huile qui laisse déposer des cristaux durs, fusibles vers 35°, décrits autrefois par Bouis sous le nom de *chloromésitate de méthylène*. Ce produit étant séparé, le liquide devient de plus en plus huileux sous l'influence du chlore, puis il se sépare de l'eau et il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique; débarrassé de ce dernier, au réfrigérant ascendant, il commence à distiller vers 130°, en abandonnant surtout du dichloracétone; la température s'élève lentement jusqu'à 220°

en fournissant un liquide que l'on peut séparer par distillation fractionnée en 3 parties : la première, qui passe au-dessus de 130° jusqu'à 160°, est de l'hydrate de trichloracétone; la dernière, qui distille de 180° à 210°, est de l'hydrate de tétrachloracétone; la portion intermédiaire, la plus abondante, représente une combinaison de ces deux hydrates et constitue le produit observé par Bouis.

Ce dernier corps, qui a pour formule

$$C^6H^2Cl^4O^2.C^6H^3Cl^3O^2 + 6H^2O^2,$$

doit être envisagé comme une combinaison équimoléculaire, car sa composition reste invariable par de nouvelles cristallisations et son point de fusion est inférieur à ceux des hydrates de tri et de tétrachloracétone. Il fond à 30-32° (Bischoff). Sous l'influence du gaz chlorhydrique, il perd son eau de cristallisation ; à la distillation, il se dédouble en trichloracétone et en tétrachloracétone.

L'hydrate de tétrachloracétone, déjà décrit par Bouis,

$$C^6H^2Cl^4O^2 + 4H^2O^2,$$

fond à 38-39° et bout à 179-180°. Traité par l'acide chlorhydrique sec, il donne du tétrachloracétone anhydre, liquide huileux doué d'une odeur extrêmement irritante, se volatilisant facilement avec la vapeur d'eau, même à la température ordinaire. Avec la potasse et l'aniline, il donne du cyanure de phényle.

Il paraît exister un second hydrate de tétrachloracétone. En effet, lorsqu'on expose les cristaux précédents sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique, ils se recouvrent d'une couche de cristaux feutrés, qui disparaissent de nouveau à l'air humide.

V

PENTACHLORACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^6HCl^5O^2$.
{ Atom. . . . . $C^3HCl^5O = CH^2Cl.CO.CCl^3$.

On observe sa formation :

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution concentrée de citrate de soude (Plantamour) ;

En traitant, par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse les acides citrique, gallique, quinique, pyrogallique, catéchique et salicylique ; le quinon, l'indigo, la tyrosine, l'albumine, la chair musculaire. De tous ces corps, l'acide quinique est celui qui se prête le mieux à cette transformation. En faisant réagir au soleil le chlore sec sur l'acétone parfaitement desséché, on obtient un mélange de penta et d'hexachloracétone que l'on peut séparer par distillation fractionnée (Ch. Cloëz).

Le produit huileux ainsi obtenu, déshydraté par le chlorure de calcium, puis suffisamment rectifié, se prend en une masse cristalline vers 4 ou 5° au-dessous de zéro, en présence d'une certaine quantité d'eau. Il est alors constitué par un hydrate

$$C^6HCl^5O^2 + 4H^2O^2,$$

qui fond à 15-17° et qui se sépare à une température plus élevée de son eau de cristallisation.

L'acétone pentachloré est un liquide mobile, incolore, à saveur brûlante, doué d'une odeur qui rappelle celle du chloral; il se volatilise lentement dès la température ordinaire et bout à 190°; sa densité est égale à 1,05 à 15°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'eau à zéro en dissout sensiblement la 20e partie de son poids pour fournir un soluté qui se trouble à l'ébullition. Au contact de deux ou trois parties d'eau, il s'hydrate lentement et finit par se transformer en une masse cristalline.

La potasse alcoolique le dédouble en formiate, acétate et chlorure de potassium, sans doute en dichloracétate :

$$C^6HCl^5O^2 + KHO^2 = C^2HCl^3 + C^4HKCl^2O^4$$
$$C^2HCl^3O^2 + 4KHO^2 = 3KCl + C^2HKO^4 + 2H^2O^2.$$

Avec l'ammoniaque, il y a formation de dichloracétamide et de chloroforme; l'aniline, en solution alcoolique, donne de la dichloracétaniline.

En faisant réagir pendant longtemps le chlore sur le dichloracétone symétrique, fondu à une douce chaleur et versé dans un grand flacon exposé à la radiation solaire, Cloëz a obtenu un produit qui paraît être isomérique avec le précédent : il fume à l'air humide, en se décomposant partiellement, possède une odeur très piquante, bout à 185°; sa densité à 8° est égale à 1.617. Au contact de l'ammoniaque aqueuse, il ne donne pas de chloroforme, mais un corps cristallisé en paillettes incolores, qui n'est autre chose que la trichloracétamide,

$$C^4H^2Cl^3O^2Az.$$

VI

PERCHLORACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^6Cl^6O^2$
{ Atom . . . . $C^3Cl^6O = CCl^3.CO.CCl^3$.

L'*acétone perchloré* ou *hexachloracétone* a été obtenu par Plantamour en attaquant par le chlore gazeux, sous l'influence de la radiation solaire, une solution concentrée d'acide citrique.

C'est un liquide huileux, doué d'une odeur irritante, bouillant à 200-201°, ayant pour densité 1,75 à 10°, capable de se combiner avec l'eau refroidie à zéro pour former un hydrate

$$C^6Cl^6O^2.H^2O^2,$$

qui se décompose déjà au voisinage de 15°.

La potasse le change en chlorure, carbonate et trichloracétate de potassium; l'ammoniaque le transforme en trichloracétamide.

D'après Grabowski, l'acétone pur saturé de chlore à la température ordinaire, puis chauffé au bain-marie, fournit beaucoup de dichloracétone, puis des produits qui passent l'un de 170 à 180°, l'autre de 180 à 210°.

La première fraction, après rectification, distille à 186°, sous la pression de 0,735; sa densité est égale à 1,33 à 29°, et sa composition est exprimée par la formule

$$C^{10}H^7Cl^5O^2,$$

qui correspond au propyl ou isopropylméthylacétone. La potasse dédouble à froid ce composé avec production de chloroforme. C'est un produit de polymérisation qui se forme sans doute d'après l'équation suivante :

$$5C^6H^6O^2 + 7Cl^2 = 3C^{10}H^7Cl^5O^2 + 2H^2O^2 + 5HCl.$$

Quant au liquide qui passe de 180 à 210°, il donne finalement, après une série de rectifications, un corps liquide incolore, bouillant à 206-208°, d'une densité de 1,326 à 26°, offrant la composition de l'*oxyde de trichlorométityle* $C^{12}H^7Cl^5O^2$.

La potasse concentrée l'attaque avec énergie, avec production d'une masse résineuse brune, à odeur aldéhydique; l'acide sulfurique le brunit et le décompose.

Enfin, lorsqu'on fait réagir le chlore en excès sur l'acétone et que l'on traite le produit par une lessive de potasse, puis par l'acide chlorhydrique, il se forme de l'*acide isapoglucique*, $C^{18}H^{10}O^{10}$ (Mulder).

D'après Ch. Cloëz, avec les acétones dont le degré de chloruration est au moins égal à 3, l'ammoniaque donne toujours une acétamide et du chloroforme; au-dessous de ce degré de chloruration, il se forme du chlorhydrate d'ammonium et une méthylacétamide plus ou moins chlorée, l'acétone trichloré seul participant aux deux réactions à la fois.

DÉRIVÉS BROMÉS ET CHLOROBROMÉS

I

ACÉTONE MONOBROMÉ.

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^5BrO^2$.
Atom. . . . . $C^3H^5BrO = CH^3.CO.CH^2Br$.

Le brome réagit énergiquement sur l'acétone, même à la température ordinaire. Lorsqu'on refroidit les deux corps au voisinage de zéro, il se forme un produit d'addition très instable,

$$C^6H^6O^2Br^2,$$

que l'eau décompose immédiatement avec explosion et production de monobromacétone (Linnemann, Sokolowski).

L'acétone monobromé a été obtenu par Riche, à l'aide du même procédé qui lui a fourni le monochloracétone.

Mulder l'a préparé en ajoutant à l'acétone une quantité de brome théoriquement insuffisante pour le transformer totalement en dérivé monobromé, lavant à l'eau pour enlever l'acétone inaltéré et séchant le liquide oléagineux.

Emmerling conseille d'ajouter la quantité voulue de brome à l'acétone dissous dans le sulfure de carbone.

Sokolowski fait réagir le brome sur une solution aqueuse d'acétone au dixième.

C'est un liquide doué d'une odeur irritante, ayant pour densité 1,99, bouillant à 140-145°, en se décomposant partiellement. Il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Il se combine aux bisulfites alcalins.

L'ammoniaque, en solution éthérée, donne lieu à un précipité cristallin ayant pour formule

$$C^6H^5BrO^2.AzH^3.$$

Avec l'ammoniaque aqueuse, il se forme plusieurs bases, solubles dans l'eau et dans la benzine, insolubles dans l'alcool et le chloroforme. Avec l'iode et l'ammoniaque, on obtient de l'iodoforme et de l'acide acétique, mais point d'acide monobromacétique.

Traité à haute température par l'oxyde d'argent récemment précipité, l'acétone monobromé fournit, après deux ou trois jours, un corps neutre, volatil, à saveur douce, réduisant la liqueur cupro-potassique, mais qui n'a pu être isolé (acétol : $C^6H^6O^4$?).

En même temps, il se produit un sel d'argent dont l'acide, mis en liberté par l'acide sulfhydrique, est une masse sirupeuse, à saveur amère, auquel on a attribué, après dessiccation à 100°, la formule suivante :

$$C^{24}H^{18}O^{18} = C^{24}H^{16}O^{16} + H^2O^2.$$

Son sel de baryum se présente sous la forme d'une masse résineuse (Emmerling).

II

DIBROMACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^4Br^2O^2$
{ Atom. . . . . $C^3H^4Br^2O$.

On a décrit deux modifications isomériques :

1° L'*acétone dibromé dissymétrique*, en atomes

$$CH^3.CO.CHBr^2,$$

qui se prépare en attaquant par le brome de l'acétone dilué dans beaucoup d'eau (Sokolowski).

Liquide d'une odeur moins forte que le dérivé monobromé, ayant pour densité 2,5, susceptible de se combiner aux bisulfites alcalins.

2° L'*acétone dibromé symétrique*, en atomes

$$CH^2Br.CO.CH^2Br,$$

que l'on obtient en attaquant par le brome l'acétone diiodé symétrique (Völker). Longues aiguilles fusibles à 24°, très solubles dans le sulfure de carbone, ne pouvant être distillées sans décomposition.

III

TÉTRABROMACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^2Br^4O^2$.
{ Atom. . . . . $C^3H^2Br^4O$.

Ce corps a été préparé par Mulder en ajoutant du brome à de l'acétone et en chauffant le mélange : il se dépose des cristaux constituant un hydrate d'acétone tétrabromé.

On obtient un meilleur rendement en introduisant peu à peu 10 p. de brome dans une partie d'acétone placé dans un mélange réfrigérant ; on abandonne le tout à lui-même pendant deux jours, on lave à l'eau, on dissout le résidu dans l'alcool et on précipite par l'eau : il se sépare des cristaux d'acétone tétra et pentabromé, tandis que la liqueur filtrée dépose, au bout de quelques jours, des cristaux prismatiques ayant pour formule

$$C^6H^2Br^4O^2 + 2H^2O^2.$$

Cet hydrate est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il fond à 42°, puis perd de l'eau en se liquéfiant.

L'acétone tétrabromé n'est pas sublimable ; les alcalis le dissolvent avec une coloration rouge, mais en le décomposant ; il en est de même de l'acide sulfurique à chaud et de l'acide azotique, l'acide azotique fumant le dissout également : l'eau, ajoutée graduellement au soluté, donne d'abord un précipité qui se redissout ensuite en totalité (Mulder).

IV

PENTABROMACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^6HBr^5O^2$
{ Atom. . . . . C^3HBr^5O.

Lorsqu'on ajoute 12 p. de brome à 1 p. d'acétone, on obtient un liquide rouge foncé, sirupeux ; en le dissolvant dans l'alcool et en y ajoutant de l'eau, il se sépare peu à peu un liquide oléagineux, tandis que le soluté se décolore peu à peu, en laissant finalement déposer des aiguilles incolores d'acétone pentabromé (Mulder).

En faisant réagir le brome sur le citrate de potassium, Cahours a obtenu le même corps et l'a décrit sous le nom de *bromoxaforme*. Mulder a soupçonné l'identité de ces deux corps, identité qui a été confirmée par Grimaux.

En réagissant sur l'acide chélidonique, $C^{14}H^4O^{12}$, le brome donne à la distillation une huile pesante, tandis qu'il reste dans la cornue un produit dense, qui se prend en une masse cristalline d'acétone pentabromé, alors que l'eau surnageante renferme de l'acide oxalique (Wilde) :

$$C^{14}H^4O^{12} + 5Br^2 + 3H^2O^2 = C^6HBr^5O^2 + 5HBr + 2C^4H^2O^8.$$

L'acétone pentabromé cristallise en aiguilles fusibles à 76°, d'une odeur faible à froid, forte et désagréable à chaud. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se sépare du premier de ces dissolvants en aiguilles brillantes, réfringentes; du second, par évaporation lente, en grands faisceaux terminés par un double biseau.

Il distille, quoique difficilement, avec la vapeur d'eau, mais en se décomposant partiellement. Chauffé dans un petit tube, il donne un sublimé cristallin, du brome libre et du charbon comme résidu.

Sous l'influence des alcalis, il se dédouble en bromoforme, bromure, formiate et carbonate de potassium. Mulder a observé, dans cette réaction, un dégagement d'oxyde de carbone. Une solution alcoolique d'ammoniaque le transforme en dibromacétamide.

V

PERBROMACÉTONE.

Formules { Équiv. $C^6Br^6O^2$.
Atom. C^3Br^6O.

L'acétone perbromé a été découvert par Weidel et Gruber en traitant par le brome en excès le chlorhydrate de triamidophénol.

Lorsqu'on dissout 1 p. de ce sel dans 15 à 20 fois son poids d'eau et que l'on ajoute goutte à goutte 2 p. de brome, il se forme surtout un dérivé bromazoté très complexe que les auteurs appellent *bromodichromazine*. Avec une quantité plus forte de brome, il se produit en outre du perbromacétone.

D'ailleurs, la bromodichromazine, en suspension dans l'eau, est rapidement attaquée par le brome à 100°, en vase scellé, avec dégagement d'acide carbonique, formation d'acide bromhydrique, de bromure d'ammonium et de perbromacétone :

$$C^{36}H^8Az^3Br^{11}O^{14} + 17Br^2 + 14H^2O^2 = 3C^6Br^6O^2 + 3AzH^4Br + 9C^2O^4 + 24HBr.$$

Le produit de la réaction se sépare en lamelles brillantes que l'on enlève avec du bromoforme, véhicule qui laisse de côté la bromodichiomazine non décomposée. En évaporant le chloroforme, on obtient des cristaux volumineux, incolores, très réfringents de perbromacétone.

Ce sont des prismes clinorhombiques, tout à fait insolubles dans l'eau, même bouillante, solubles dans la benzine, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. L'alcool les dissout également, mais avec décomposition partielle; en effet, lorsqu'on évapore le soluté alcoolique, la majeure partie du produit reste comme résidu sous forme d'une huile brune à odeur chloroformique.

L'hexabromacétone fond à 107-109° et le produit fondu cristallise par le refroidissement. Il peut être sublimé avec précaution, la majeure partie se détruisant dans l'opération.

Soumise à l'action de l'amalgame de sodium, il se transforme en alcool isopropylique :

$$C^6Br^6O^2 + 7H^2 = 6HBr + C^6H^8O^2.$$

L'acide nitrique l'attaque vivement en donnant, comme produit principal, de la bromopicrine :

$$C^6Br^6O^2 + 2AzO^6H = 2C^2Br^3(AzO^4) + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Attaqué par les alcalis, il se résout en bromoforme et en carbonate alcalin :

$$C^6Br^6O^2 + 2NaHO^2 = 2C^2HBr^3 + C^2Na^2O^6.$$

L'eau sous pression, vers 180°, se comporte de la même manière.

Au contact du gaz ammoniac, il entre en fusion et il distille du bromoforme, tandis qu'il reste, comme résidu, un corps cristallisable en aiguilles incolores, la tribromacétamide,

$$C^4Br^3O^2(AzH^2).$$

VI

MONOCHLOROBROMACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^6H^4ClBrO^2$.
Atom. . . . . $C^3H^4ClBrO = CH^2Cl.CO.CH^2Br$.

On obtient ce dérivé bisubstitué en oxydant la chlorobromhydrine de Reboul, au moyen du bichromate de potassium, d'après la méthode de Markownikoff pour oxyder la dichlorhydrine.

C'est un corps incristallisable, d'une odeur irritante, fusible à 34-35°,5, mais susceptible de rester en surfusion jusqu'au voisinage de 24°; il distille à 177-180°; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il forme avec le bisulfite de soude une combinaison cristallisée, ayant pour formule $C^6H^4ClBrO^2.S^2NaHO^6$ (Theegarten).

VII

DIBROMODICHLORACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^6H^2Br^2Cl^2O^2$.
Atom. . . . . . . $C^3H^2Br^2Cl^2O = CBr^2Cl.CO.CH^2Cl$.

L'action du brome sur la dichlorhydrine a été étudiée par Carius, Claus et Wolf, Adam et Grimaux.

En chauffant à 120° un mélange équimoléculaire de brome et de dichlorhydrine, Carius a obtenu un liquide à odeur piquante, qui jouit de la propriété de fournir un hydrate cristallisé dans l'eau glacée (Wolf). Ayant repris l'étude de cet hydrate, Carius reconnut qu'il constitue un tétrahydrate d'acétone dichlorodibromé,

$$C^6H^2Br^2Cl^2O^2 + 4H^2O^2.$$

On arrive à ce résultat, soit en opérant en vase clos, soit en faisant réagir le

brome sur la dichlorhydrine au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; ce dernier moyen, indiqué par Wolf est le plus avantageux (Adam et Grimaux).

On chauffe au bain-marie dans un ballon, pendant 24 heures environ, une molécule de brome et une molécule de dichlorhydrine, puis on fractionne par distillation sous une pression de 2 centimètres : les parties qui distillent entre 140 et 160°, abandonnées pendant quelque temps dans de l'eau glacée, se prennent entièrement en une masse cristalline. On purifie ces cristaux par expression et on les fait ensuite cristalliser dans l'alcool. C'est l'hydrate en question.

Pour en séparer l'eau de cristallisation, on abandonne les cristaux dans l'air sec : ils perdent peu à peu de l'eau, se transforment finalement en un liquide incolore, oléagineux, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, assez avide d'eau pour s'y combiner avec une élévation de température de 15 à 20°. Il passe entièrement à la distillation vers 140-150°, sous une pression de 2 centimètres. Abandonné à l'air humide, il reproduit l'hydrate cristallisé. Pour avoir ce dernier à l'état de pureté, on le dissout dans l'alcool et on soumet le soluté à une évaporation lente.

On obtient ainsi de magnifiques cristaux transparents, assez volumineux, fusibles à 55-56°, non déliquescents. Ils entrent en fusion, mais en se dissociant partiellement; aussi ne peut-on les distiller sans altération, à moins que l'on n'opère dans le vide, sous une pression de 2 centimètres.

Traités par l'hydrate de baryum, ils fournissent des acides oxalique, formique, acétique et glycolique; avec une solution très concentrée, il se dégage à chaud de l'acide carbonique et l'on ne retrouve pas d'acide oxalique dans les produits de la décomposition (Claus, Lindhorst). Ils reproduisent l'acétone sous l'influence de l'acide iodhydrique, ou d'un mélange de zinc et d'acide sulfurique (Lange).

L'éthylate de potassium fournit un composé éthéré, de l'acide acétique, de l'acide oxalique et un peu d'anhydride carbonique.

Avec l'alcool en excès, à 160°, on obtient du chlorure et du bromure d'éthyle, ainsi que les acides formique et glycolique :

$$C^6H^2Cl^2Br^2O^2 + 4C^4H^4(H^2O^2) = 2C^4H^4(HCl) + 2C^4H^4(HBr) + C^2H^2O^4 + C^4H^4O^6.$$

VIII

CHLOROTRIBROMACÉTONE

Formules { Equiv. . . . . . . $C^6H^2Br^3ClO^2$.
Atom. . . . . . . $C^3H^2Br^3ClO$.

On obtient ce dérivé chlorobromé en chauffant au bain-marie de l'épichlorhydrine dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un robinet, au moyen duquel on introduit du brome par petites portions.

Le brome est rapidement absorbé : en employant un mélange équimoléculaire et en opérant sur 50 grammes d'épichlorhydrine, la réaction exige 4 à 5 heures pour être complète (Adam et Grimaux).

Il se forme ainsi un liquide huileux, dégageant aisément des vapeurs d'acide bromhydrique, décomposable en partie à la distillation, même dans le vide.

Pour isoler les produits de la réaction, on ajoute au produit de l'eau glacée, en maintenant le ballon dans de la glace. Le tout se prend en une masse cristalline que l'on filtre à la trompe.

Ces cristaux constituent un hydrate chlorotribromé, ayant pour formule

$$C^6H^3ClBr^3O^2 + 4H^2O^2.$$

Abandonnés dans l'air sec, ils perdent leur eau de cristallisation et se transforment en un liquide incolore, huileux, dense, larmoyant, répondant à la formule $C^6H^3Br^3ClO^2$.

Dans l'action du brome sur l'épichlorhydrine, il se fait d'abord un produit de substitution, tandis que l'acide bromhydrique qui en résulte s'unit à l'épichlorhydrine pour la convertir en chlorobromhydrine, laquelle est ensuite attaquée par le brome :

$$\underbrace{2C^6H^5ClO^2}_{\text{Épichlorhydrine.}} + 3Br^2 = \underbrace{C^6H^3Br^3ClO^2}_{\text{Chlorotribromacétone.}} + \underbrace{C^6H^6ClBrO^2}_{\text{Chlorobromhydrine.}} + 2HBr$$

Il paraît se former un isomère du corps précédent lorsqu'on chauffe pendant longtemps, vers 110°, la dichlorhydrine avec 3 molécules de brome et une petite quantité d'eau : on obtient finalement des cristaux prismatiques, fusibles à 50° (Claus).

DÉRIVÉS IODÉS

Refroidi au voisinage de zéro, l'acétone absorbe l'acide iodhydrique en abondance et se colore fortement, par suite de la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode : il y a réduction et hydrogénation. En continuant le courant gazeux jusqu'à saturation, on obtient un liquide lourd, insoluble dans l'eau, donnant à la distillation des produits iodés, dont les plus volatils contiennent de l'iodure d'isopropyle :

$$C^6H^6O^2 + 3HI = C^6H^6(HI) + H^2O^2 + I^2.$$

Il semble aussi se former un composé iodé passant vers 150°. A une température plus élevée, il passe des composés non iodés (Silva).

I

IODACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^6H^5IO^2$
{ Atom. . . . . . . $C^3H^5IO = CH^3.CO.CH^2$.

Obtenu par Glutz et Fischer en faisant réagir l'iodure de potassium sur l'acétone monochloré :

$$C^6H^5ClO^2 + KI = KCl + C^6H^5IO^2.$$

Liquide huileux, se prenant par le repos en une masse gélatineuse, qui ne peut être distillée sans décomposition.

II

DIIODACÉTONE,

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^4I^2O^2$.
{ Atom. . . . . $C^3H^4I^2O = CH^2I.CO.CH^2I$.

Ce corps a été préparé en 1867, par Maxwell Simpson, en faisant réagir le chlorure d'iode sur l'acétone :

$$C^6H^6O^2 + 2ClI = C^6H^4I^2O^2 + 2HCl.$$

Pour l'obtenir, on chauffe dans des ballons à long col de l'acétone avec une solution aqueuse faible de chlorure d'iode. Lorsque la température atteint 70°, la réaction devient très vive : il se produit une huile colorée qu'on lave à l'eau et à la potasse, puis encore à l'eau et que l'on dessèche finalement sur de l'acide sulfurique.

Völker conseille de dissoudre 96 parties de trichlorure d'iode dans un litre d'eau, d'ajouter 48 parties d'acétone et de chauffer jusqu'à ce que le mélange se trouble ; à ce moment, la liqueur renferme un mélange de diiodacétone et de monochloracétone,

$$4C^6H^6O^2 + 3ICl^3 = C^6H^4I^2O^2 + 3C^6H^5ClO^2 + 5HCl + ICl.$$

Il se dépose bientôt, par le refroidissement, de petites aiguilles diiodées, fusibles à 61-62°, liquéfiables sans décomposition, facilement solubles dans la benzine, l'éther et l'acétone. Le chlorure d'argent les transforme en dichloracétone symétrique ; en présence du zinc, de l'acide acétique étendu et de l'iodure mercurique, il y a régénération d'acétone.

Avec l'oxyde d'argent ou l'oxyde mercurique, on n'obtient pas d'acide acrylique, mais on observe la formation des acides acétique et formique (Völkel).

NITROSACÉTONE

Formules { Équiv. . . . . . . $C^6H^5AzO^4 = C^6H^5(AzO^2)O^2$.
{ Atom. . . . . . . $C^3H^5AzO^2 = CH^3.CO.CH^2(AzO)$.

Ce dérivé a été signalé par Meyer et Zublin dans leurs recherches sur les dérivés nitrosés de la série grasse.

Pour l'obtenir, on ajoute à 5 parties d'acéto-acétate d'éthyle une solution formée de 2 parties de potasse, 3 parties d'eau et beaucoup d'alcool ; on étend d'eau, puis on introduit 5,5 parties d'azotite de potassium commercial (à 55 %), on acidule avec de l'acide sulfurique et on sursature par la potasse. Après 3 ou 4 jours de contact, l'éther enlève au produit une huile qui se prend en cristaux sous une cloche sulfurique ; on exprime ces cristaux et on les purifie par cristallisation dans l'éther.

Dans cette réaction, l'éther acéto-acétique,

$$C^4H^4(C^8H^6O^6),$$

se transforme d'abord en éther nitrosoacétique,

$$C^4H^4[C^8H^5(AzO^2)O^6],$$

lequel se dédouble ensuite, sous l'influence de l'eau, en acide carbonique, alcool et nitrosacétone :

$$C^4H^4[C^8H^5(AzO^2)O^6] + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + C^2O^4 + C^6H^5(AzO^2)O^2.$$

L'acide éthylacétique lui-même, que l'on peut isoler en décomposant son sel de baryum par l'acide sulfurique dilué, fournit immédiatement du nitrosacétone, avec dégagement d'acide carbonique, lorsqu'on le traite par l'acide nitreux (Ceresole) :

$$C^8H^6O^6 + AzO^4H = C^2O^4 + H^2O^2 + C^6H^5(AzO^2)O^2.$$

L'acide éthylacétique est d'ailleurs un corps très instable, car il se dédouble en acide carbonique et en acétone dès qu'on le chauffe au voisinage de 100° :

$$C^8H^6O^6 = C^2O^4 + C^6H^6O^2.$$

Le nitrosacétone cristallise en prismes ou en lamelles argentées, très solubles dans l'eau et dans l'éther, volatilisables dans un courant de vapeur d'eau. Il est acide et ses solutés alcalins sont fortement colorés en jaune ; même coloration en présence du phénol et de l'acide sulfurique. Il donne des éthers avec les alcools (Ceresole).

Il fond à 65° et bout dans les vapeurs d'éther benzoïque en se décomposant activement, tandis que son homologue supérieur, le *nitrosométhylacétone*, distille sans décomposition à une température de 185-186°.

Lorsqu'on abandonne pendant huit à dix jours une solution potassique d'éther éthylacétique et de nitrite de sodium, acidulée ensuite avec de l'acide sulfurique, on peut en extraire par l'éther de l'*acide acétoximique*, $C^6H^6Az^2O^4$, en atomes

$$CH^3.C(AzOH).CH(AzOH),$$

corps identique avec le produit obtenu par Meyer et Janny au moyen du dichloracétone et de l'hydroxylamine On s'explique la formation de ce composé en admettant que le nitrosacétone, formé dans la première phase de la réaction, s'est partiellement décomposé sous l'influence de l'acide sulfurique en donnant de l'hydroxylamine et que les deux corps ont ensuite réagi l'un sur l'autre d'après l'equation suivante (Treadwell et Westenberger) :

$$C^6H^5(AzO^2)O^2 + AzH^3O^2 = H^2O^2 + C^6H^6Az^2O^4.$$

Chauffé à 140° avec de l'acide chlorhydrique dilué, le nitrosacétone donne de l'ammoniaque, de l'acide acétique et de l'acide formique :

$$C^6H^5(AzO^2) + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4 + AzH^3.$$

Par réduction, on n'obtient pas d'amido-acétone, mais une base non oxygénée (*Kétine*), ayant pour formule $C^{12}H^{8}Az^{2}$ (Meyer) :

$$2C^6H^5(AzO^2)O^2 + 3H^2 = 4H^2O^2 + C^{12}H^6Az^2.$$

Pour obtenir ce corps, on traite le nitrosacétone, en solution très étendue et par petites portions, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, en ayant soin de refroidir le mélange; on élimine ensuite l'étain et on concentre, jusqu'à ce que la solution commence à brunir; on ajoute alors de la soude, en refroidissant, et on épuise par l'éther. A l'évaporation, il reste un résidu huileux qui donne par le chlorure de platine, en présence de l'acide chlorhydrique, un chloroplatinate ayant pour formule

$$C^{12}H^6Az^2.2HCl + Pt^2Cl^4,$$

sel en lamelles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau chaude, très peu solubles dans l'eau froide.

La base libre est difficile à obtenir pure. C'est un produit huileux qui passe à la distillation entre 170 et 180°, mais en se décomposant partiellement.

CYANACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^6H^5(C^2Az)O^2$.
Atom. . . . . $C^3H^5(CAz)O$.

Traité par une solution alcoolique de cyanure de potassium, l'acétone monochloré s'échauffe et se transforme par double décomposition en monocyanacétone.

C'est une huile brune, qui se concrète au bout de quelques jours en une masse cristalline. Ces cristaux, à peine solubles dans l'eau froide, se dissolvent dans l'eau bouillante, dans l'alcool, l'éther et les acides. Le soluté aqueux bouillant l'abandonne par le refroidissement en aiguilles blanches, fusibles à 166°; son soluté sulfurique se trouble vers 50° et laisse déposer un corps qui fond au-dessous de 100°.

L'acide iodhydrique s'y combine pour former un composé cristallisable (Glutz); les alcalis en dégageant de l'acide cyanhydrique.

En chauffant l'acétone sulfite de potassium sec avec du cyanure de potassium, Bender a obtenu un composé cristallin; soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool et dans l'éther, pour lequel le dosage de l'azote conduit à la formule $C^6H^5O^2.C^2Az$. En tout cas, ce corps ne saurait être assimilé au précédent, puisqu'il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

DUPLOTHIACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{12}S^4 = (C^6H^6S^2)^2$
Atom. . . . $C^6H^{12}S^2 = (C^3H^6S^2)^2$.

Syn. : *Disulfacétone*.

Lorsqu'on attaque six molécules d'acétone par une molécule de trisulfure

de phosphore, il se manifeste une vive réaction, qui se continue en chauffant ensuite le mélange au bain-marie. Au bout de 24 heures, il se sépare à la surface une couche liquide que l'on soumet à la distillation fractionnée. On isole finalement un liquide huileux, insoluble dans l'eau, bouillant à 183-185° : c'est le *duplothiacétone* de Claus, le *sulfacétone* de Wislicenus.

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther; le soluté alcoolique précipite en blanc par le chlorure mercurique. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,08 (Théorie, 5,11).

D'après Claus, on obtient le même produit en oxydant par l'acide chromique, l'isopropylmercaptan. Réciproquement, l'amalgame de sodium, après un contact prolongé, transforme le duplothiacétone en mercaptan isopropylique, par simple fixation d'hydrogène (Spring) :

$$(C^6H^6S^2)^2 + 2H^2 = 2C^6H^8S^2,$$

réaction qui démontre bien que le duplothiacétone est un acétone sulfuré, puisqu'il se convertit par hydrogénation dans le sulfo-alcool correspondant. En même temps prend naissance une combinaison de duplothiacétone et d'un corps répondant à la formule $C^{12}H^{10}S^2$, corps que l'on peut considérer comme du *sulfure de mésityle :*

$$C^{12}H^{12}S^4 - H^2S^2 = C^{12}H^{10}S^2.$$

OXYTHIACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^6H^6S^2.C^6H^6O^2)$
Atom. . . . . $(C^3H^6S\,.C^3H^6\Theta)$.

D'après Spring, dans la réaction du pentasulfure de phosphore sur l'acétone, il se forme une combinaison moléculaire ayant pour formule

$$(C^6H^6S^2.C^6H^6O^2).$$

Ce composé, que l'on peut considérer comme un *oxythiacétone*, n'a pas de point d'ébullition fixe, car il se décompose d'une manière continue en duplothiacétone et en acétone lorsqu'on le soumet à la distillation.

L'oxythiacétone ne se forme pas synthétiquement lorsqu'on mélange des quantités voulues d'acétone et de duplothiacétone ; on n'obtient qu'une dissolution de ces deux corps, à laquelle l'eau enlève facilement l'acétone.

D'après ce qui précède, il est probable que le duplothiacétone tire en grande partie son origine de la décomposition qu'éprouve, pendant la distillation fractionnée, l'oxythiacétone formé en premier lieu (Spring).

Lorsqu'on soumet à l'action de l'acide azotique un mélange d'oxythiacétone et des produits qui l'accompagnent, la réaction est des plus vives; on la modère en étendant l'acide de son volume d'eau.

Il se dégage un mélange de vapeurs nitreuses, d'azote et d'acide carbonique. En soumettant le produit de l'oxydation à la distillation, on recueille de l'acide formique, de l'acide nitrique, une notable quantité d'acide cyanhydrique; il reste

comme résidu, dans la cornue, les acides oxalique, isopropylsulfonique (C^6H^8,S^2O^6), méthylsulfonique ($C^2H^4S^2O^6$), ainsi qu'un acide nitrosé répondant à la formule

$$C^{18}H^{10}S^2O^6H(AzO^2)^2,$$

dernier corps qui dérive probablement d'un thiophorone $C^{18}H^{14}S^2$, encore inconnu, prenant naissance dans la réaction du persulfure de phosphore sur l'acétone, ou peut-être dans la distillation du duplothiacétone (Spring).

DÉRIVÉS AZOTÉS DE L'ACÉTONE.

Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur l'acétone, il se produit plusieurs bases organiques dont les principales sont la diacétonamine et la triacétonamine, corps étudiés par Heintz, Sokoloff et Laschinoff. Quant au produit signalé à l'origine par Stædeler sous le nom d'*acétonine*, son existence est problématique; d'après Heintz, c'est de la diacétonamine impure. La combinaison d'acétone et d'ammoniaque, décrite également par Stædeler, n'existerait pas davantage.

A côté de la diacétonamine et de la triacétonamine viennent prendre place :

La *diacétonalcamine* et la *triacétonalcamine*, qui en dérivent par hydrogénation;

La *vinyldiacétonamine*, qui résulte de l'union de la diacétonamine avec l'aldéhyde;

Les *déshydrotri*, *tétra* et *pentatriacétonamines*, qui dérivent de la triacétonamine par perte d'eau et condensation moléculaire;

Les *bases* qui résultent de l'union de l'acétone avec les ammoniaques composées, comme la méthydiacétonamine, la diméthyldiacétonamine, etc.

Enfin, la *diacétoncyahydrine*, que l'on obtient à l'aide de l'acide cyanhydrique.

I

DIACÉTONAMINE.

Formules { Equiv. . . . . $C^{12}H^{13}AzO^2 = C^{12}H^{10}O^2(AzH^3)$,
{ Atom . . . . . $C^6H^{13}AzO = AzH^2.C(H^3)^2(CH^2CO.CH^3)$.

Syn. : *Diacétone-hydramide*.

Elle prend naissance lorsqu'on fait passer dans un tube, chauffé à 100°, un mélange de vapeurs d'acétone et de gaz ammoniac sec. Le produit de la réaction, recueilli dans un récipient refroidi, est neutralisé par de l'acide sulfurique évaporé au bain-marie jusqu'à siccité; le résidu est alors épuisé par de l'alcool bouillant. Ce dernier dissout le sulfate de diacétonamine et l'abandonne par le refroidissement à l'état cristallisé (Heintz) :

$$2C^6H^6O^2 + AzH^3 = H^2O^2 + C^{12}H^{13}AzO^2.$$

C'est donc, en définitive, une combinaison d'ammoniaque et d'oxyde de mésityle, combinaison qui se produit, d'ailleurs, par l'union directe de ces deux corps :

$$C^{12}H^{10}O^2 + AzH^3 = C^{12}H^{13}AzO^2.$$

Pour se procurer facilement la diacétonamine, il faut recourir au procédé de Sokoloff et Laschinoff, modifié par Heintz :

On sature l'acétone d'ammoniaque et on abandonne le mélange à lui-même pendant trois ou quatre semaines ; on y ajoute alors de l'acide oxalique en poudre fine, tenue en suspension dans de l'alcool, de manière à effectuer à demi la saturation. A cet effet, on prend un poids déterminé d'acide oxalique et on le sature avec la liqueur acétonique placée dans une burette graduée. On prend ensuite pour tout le liquide une quantité d'acide correspondant à la moitié de celle qui est nécessaire pour la saturation, ce qui donne un oxalate acide d'acétonine. Après avoir effectué cette opération, en évitant avec soin toute élévation de température, on chauffe graduellement et on filtre à la température de 77° ; l'oxalate acide cristallise par le refroidissement, tandis que les eaux mères renferment de l'oxalate de triacétonamine.

Pour isoler la base, on additionne ses sels d'une lessive de soude et on agite avec de l'éther.

La diacétonamine est un liquide incolore, d'une odeur ammoniacale particulière, plus léger que l'eau, dans laquelle il se dissout mieux à froid qu'à chaud, miscible à l'alcool et à l'éther en toutes proportions.

Elle ne peut être distillée sans se décomposer partiellement, même dans le vide ; chauffée au-dessus de 100°, elle entre en ébullition et se dédouble en grande partie, sans doute en ammoniaque et en oxyde de mésityle. A une température plus élevée, elle brunit à l'air, dont elle absorbe l'oxygène à la longue.

C'est une base énergique, susceptible de former des sels bien cristallisés.

Le *chloroplatinate*, $C^{12}H^{13}AzO^2HClPtCl^2$, en atomes

$$(C^6H^{13}AzO.HCl)^2PtCl^4,$$

cristallisé de sa solution aqueuse en prismes clinorhombiques, d'un jaune orangé, insolubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement presque en totalité; cette solubilité est augmentée par la présence de l'acide chlorhydrique.

Cristallisé dans l'eau, il en retient deux molécules; dans l'alcool ordinaire, il n'en prend qu'une seule, tandis qu'il se dépose à l'état anhydre, si l'on emploie l'alcool absolu bouillant et un sel préalablement déshydraté. Les solutés se colorent à la lumière, par suite de la formation d'un chloroplatinite.

Le *chloroplatinite*, $C^{12}H^{13}AzO^2HCl.PtCl$, en atomes

$$(C^6H^{13}AzO.HCl^2)PtCl^2,$$

se forme par l'action de la lumière solaire sur une solution du sel précédent contenant de l'acide chlorhydrique : le liquide brunit, devient rouge et prend une odeur aldéhydique. Additionné d'éther, il laisse déposer des aiguilles rouges, très solubles dans l'eau, moins solubles à froid dans l'alcool.

Le *sulfate* cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, microscopiques, clinorhombiques, très solubles dans l'eau.

L'*oxalate acide*, $C^{12}H^{13}AzO^2C^4H^2O^8 + H^2O^2$, en atomes

$$C^6H^{13}AzO.C^{22}O^4 + H^2O,$$

est en cristaux clinorhombiques, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool bouillant; ils sont nets et volumineux lorsqu'on les obtient par évaporation lente.

L'*oxalate neutre*, $(C^{12}H^{13}AzO^2)^2C^4H^2O^8$, en atomes

$$(C^6H^{13}AzO^2)C^2H^2O^4,$$

est un sel encore moins soluble que le précédent dans l'alcool; par contre, l'eau le dissout facilement et le dépose par évaporation en cristaux tubulaires, clinorhombiques. Maintenu en ébullition pendant plusieurs heures avec de l'acétone pur, il engendre de la déhydrotriacétonamine et de la déshydropentacétonamine.

Le *picrate*, $C^{12}H^{13}AzO^2.C^{13}H^3(AzO^4)^3O^2 + H^2O^2$, en atomes

$$C^6H^5AzO.C^6H^3(AzO^2)^3O + H^2O,$$

se prépare avec des dissolutions chaudes de base et d'acide picrique. Comme il est peu soluble à froid, il se dépose par le refroidissement en longues aiguilles d'un jaune d'or, dont le soluté aqueux se décompose à l'ébullition.

Le *chlorhydrate*, $C^{12}H^{13}AzO^2.HCl$, en atomes

$$C^6H^{13}AzO.HCl,$$

cristallise dans l'alcool bouillant en prismes incolores, très solubles dans l'eau. Le soluté aqueux, convenablement concentré, se prend à froid en une masse cristalline, rayonnée, non déliquescente; lentement évaporé sous une cloche sulfurique ou mieux dans le vide, il laisse déposer de magnifiques cristaux orthorhombiques.

Soumis à la distillation, ce sel fournit un liquide incolore, passant en grande partie à 130-140°; puis, vers la fin de l'opération, la température s'élève jusqu'à 180°, et il reste un résidu qui renferme beaucoup de sel ammoniac, tandis que le liquide distillé, soumis à la distillation fractionnée, donne à la fois de l'acétone et de l'oxyde de mésityle.

Lorsqu'on ajoute à sa dissolution concentrée de l'acide cyanhydrique et que l'on chauffe la masse à 120°, pendant une dizaine d'heures, il se forme un composé peu stable, que l'on peut cependant isoler sous forme de cristaux rhombiques, ayant pour formule

$$C^{12}H^{13}AzO^2.HCl.C^2AzH.$$

Si l'on ajoute au mélange ainsi chauffé de l'acide chlorhydrique concentré, il se produit une vive réaction, que l'on complète en chauffant pendant quelques heures au réfrigérant ascendant. En chassant ensuite l'alcool, reprenant par l'eau, précipitant tout le chlore par l'acide sulfurique et l'oxyde d'argent, puis l'excès d'acide sulfurique par l'eau de baryte, la liqueur filtrée fournit finalement à l'évaporation

de petits cristaux prismatiques, incolores, peu solubles dans l'alcool froid, encore moins dans l'éther, ayant pour formule

$$C^{14}H^{13}AzO^{4}.$$

C'est un corps neutre aux réactifs colorés, sublimable en aiguilles, à une haute température, fondant au-dessus de 180° en un liquide incolore qui cristallise par refroidissement. C'est l'anhydride d'un *acide amidotriméthyl-butylactique*, analogue au lactide, par exemple. En effet, soumis à l'ébullition avec de l'eau de baryte concentrée, il donne avec le sulfate de cuivre un précipité que l'acide sulfhydrique décompose avec mise en liberté d'un acide cristallin, soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, reproduisant à chaud son anhydride avec la plus grande facilité : c'est l'*acide amidotriméthyloxybutyrique*,

$$C^{14}H^{15}AzO^{6},$$

susceptible de s'unir aussi bien avec les acides qu'avec les bases.

La diacétonamine se comporte à la manière d'une amine vis-à-vis de l'acide azoteux : il se forme simultanément de l'oxyde de méthyle (Sokoloff et Loschinoff) et une certaine quantité d'alcool diacétonique (Heintz) :

$$C^{12}H^{13}AzO^{2} + AzH^{4}O = C^{12}H^{12}O^{4} + Az^{2} + H^{2}O^{2}.$$

Pour obtenir cet alcool, on dissout l'oxalate acide de diacétonamine dans trois fois son poids d'eau chaude, en agitant fréquemment; on refroidit à l'eau glacée, jusqu'à 5° environ, puis on ajoute peu à peu, toujours en refroidissant, 1,5 à 2 p. d'azotite de potassium. Il faut agiter constamment le liquide, jusqu'à ce que tout le sel soit introduit. On abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours, en maintenant la température au voisinage de zéro; on procède enfin à la distillation : il passe avec l'eau de l'oxyde de mésityle, tandis que le liquide restant, séparé de la couche huileuse qui le surmonte, cède à l'éther l'alcool acétonique. On obtient ce dernier à l'évaporation et on le purifie par distillation.

C'est un liquide incolore, légèrement sirupeux, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, bouillant à 164°. Il tache le papier à la manière des huiles volatiles; il possède une odeur qui rappelle celle de l'oxyde de mésityle; sa saveur est chaude et mordicante; il brûle avec une flamme très éclairante.

En solution éthérée, il est attaqué par le sodium, mais sans dégagement d'hydrogène : il se forme une combinaison sodée, ainsi qu'un glycol propylénique triméthylé. Traité par l'acide sulfurique, il fournit de l'oxyde de mésityle, puis, à la longue, l'acide mésithylsulfurique de Kane.

Le *disulfacétone* de Wislicenus est probablement le corps sulfuré qui répond à l'alcool diacétonique.

En résumé, l'acétone tend à se polymériser, à se doubler sous l'influence de divers réactifs, pour engendrer le diacétone ou alcool diacétonique :

$$2C^{6}H^{6}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{4},$$

lequel perd aisément une molécule d'eau, ce qui donne l'oxyde de mésityle :

$$C^{12}H^{12}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{12}H^{10}O^{2}.$$

Il y a donc entre l'acétone, l'alcool acétonique et l'oxyde de mésityle les mêmes relations que celles que l'on observe entre l'aldéhyde ordinaire, l'aldol et l'aldéhyde crotonique. Cette comparaison paraîtra encore plus évidente si l'on observe que l'oxyde de mésityle est sans doute un aldéhyde secondaire, puisqu'il se combine aux bisulfites alcalins.

II

DIACÉTONALCAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{15}AzO^{2}$.
{ Atom. . . $C^{6}H^{15}AzO = AzH^{2}.C(CH^{3})^{2}.[CH^{2}.CH(OH).CH^{3}]$.

Ce corps se forme lorsque l'on soumet la diacétonamine à l'action des agents réducteurs.

Pour le préparer, on dissout le chlorhydrate de diacétonamine dans de l'alcool ammoniacal, on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium, on neutralise avec de l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie et on traite le résidu par de l'alcool absolu, véhicule qui laisse de côté le sel d'ammonium et s'empare du chlorhydrate de diacétonalcamine. Il ne reste plus qu'à décomposer ce sel par la soude et à isoler la base au moyen de l'éther.

En traitant le soluté alcoolique par un excès de chlorure platinique, il se forme un precipité de chloroplatinate que l'on fait cristalliser dans l'eau bouillante.

Ce *chloroplatinate*, $C^{12}H^{15}AzO^{2}HCl.PtCl^{2}$, en atomes

$$[C^{6}H^{12}(OH)AzH^{2}.HCl]^{2}PtCl^{4},$$

se présente sous forme de cristaux assez volumineux, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, même bouillant. Toutefois, l'alcool absolu, additionné d'acide chlorhydrique, le dissout abondamment, et l'abandonne par le refroidissement en cristaux anorthiques, bien définis.

Le *chlorhydrate*, $C^{12}H^{15}AzO^{2}HCl$, s'obtient en précipitant le sel précédent par l'acide sulfhydrique. Après filtration et évaporation, il reste une masse sirupeuse, qu cristallise lentement sous une cloche sulfurique et qui est très soluble dans l'eau.

Traité par une lessive de potasse, il abandonne la base libre sous forme d'une huile légère, un peu sirupeuse, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, bouillant à 174-175°.

Cette base possède une saveur alcaline et une odeur rappelant à la fois celle de l'oxyde de mésityle et de l'ammoniaque; elle est assez énergique pour attirer l'acide carbonique de l'air et assez volatile pour donner des fumées en présence d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique.

L'*oxalate neutre* s'obtient en saturant une dissolution aqueuse par l'acide oxalique : il reste à l'évaporation un résidu cristallin, peu soluble dans l'alcool; par une évaporation lente, il se dépose de fins cristaux prismatiques, tandis que le soluté alcoolique, fait à chaud, fournit des cristaux aciculaires, à réaction alcaline; mais, à l'évaporation, ce soluté donne des cristaux acides.

L'*oxalate acide* se produit lorsque l'on additionne à chaud l'oxalate neutre

d'acide oxalique. Il se dépose par le refroidissement en cristaux tabulaires, ayant pour formule

$$C^{12}H^{15}AzO^2.C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

Le *carbonate* s'obtient en faisant passer un courant d'acide carbonique dans un soluté éthéré de la base libre. Il se fait un précipité blanc que l'eau dissout et abandonne à l'évaporation en cristaux lamelleux ou aiguillés, imprégnés de base libre.

III

TRIACÉTONAMINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^{17}AzO^2.H^2O^2 \\ \text{Atom.} \ldots & C^9H^{17}AzO.H^2O = AzH \left< \begin{matrix} C(CH^3)^2.CH^2 \\ C(CH^3)^2.CH^2 \end{matrix} \right> CO. \end{cases}$$

Syn. : *Triacétonhydramine.*

Elle a été préparée par Sokoloff et Laschinoff en chauffant au bain-marie, en tubes scellés, de l'acétone saturé d'ammoniaque. On neutralise le liquide par de l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie et on épuise le résidu par l'alcool absolu. On traite le soluté par quelques gouttes de chlorure de platine, pour précipiter un peu de sel ammoniac et de déhydrotriacétonamine, on additionne d'éther le liquide filtré et on le précipite par un excès de chlorure platinique, ce qui donne un liquide sirupeux de chloroplatinates de di et de triacétonamine, lequel ne tarde pas à cristalliser. On dissout le tout dans de l'eau et on évapore dans le vide : il se dépose en premier lieu des aiguilles d'un jaune orangé du chloroplatinate de la base cherchée, puis, en dernier lieu, de volumineux prismes de chloroplatinate de diacétonamine, faciles à séparer mécaniquement.

On obtient la triacétonamine en décomposant son sel par l'acide sulfhydrique, de manière à précipiter le platine; on ajoute de la soude qui s'empare de l'acide chlorhydrique, après avoir amené le liquide en consistance sirupeuse, et on agite avec de l'éther. Elle prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^6O^2 + C^{12}H^{15}AzO^2 = C^{18}H^{17}AzO^2 + H^2O^2.$$

Elle cristallise dans l'éther aqueux en grandes tablettes quadratiques, fusibles à 58°, appartenant au prisme orthorhombique et retenant une molécule d'eau de cristallisation ; dans l'éther pur, elle est anhydre, sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 34°,6 ; enfin, elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle ne peut être distillée que dans un courant de vapeur d'eau ; encore se décompose-t-elle en partie dans cette opération.

Le *chloroplatinate*, cristallisé dans l'eau, a pour formule $C^{18}H^{17}AzO^2.HCl.PtCl^2 + 3Aq$; en atomes,

$$(C^9H^{17}AzO.HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O.$$

Il est insoluble dans l'éther, assez soluble dans l'eau, moins facilement encore dans l'alcool, si ce n'est en présence de l'acide chlorhydrique; dans ce dernier cas, si l'on opère à l'ébullition, le sel se dépose en prismes clinorhombiques jaunes et anhydres.

Le *chloroplatinite*, $C^{18}H^{17}AzO^2.HCl.PtCl$, en atomes

$$(C^9H^{17}AzO.HCl)^2PtCl^2,$$

prend naissance lorsqu'on expose à la lumière le sel précédent, en solution alcoolique et chlorhydrique. Il se dépose peu à peu sous forme d'aiguilles d'un brun foncé, insolubles dans l'alcool, susceptibles de cristalliser au sein de l'eau en prismes clinorhombiques fortement colorés.

Le *chlorhydrate*, $C^{18}H^{17}AzO^2.HCl$, est un sel très soluble dans l'eau, que ce liquide abandonne à l'évaporation sous forme d'un sirop cristallisable. Dissous à chaud dans l'alcool, il se dépose par le refroidissement en petites aiguilles limpides; dans un liquide éthéro-alcoolique, les cristaux sont plus volumineux.

L'*oxalate neutre*, $(C^{18}H^{17}AzO^2)^2C^4H^2O^8$, en atomes

$$(C^9H^{17}AzO)^2C^2H^2O^4,$$

est en longues aiguilles brillantes, très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, même bouillant. Ces aiguilles sont anhydres et ne s'altèrent guère qu'au-dessus de 100°; plus fortement chauffées, elles brunissent et se décomposent sans entrer en fusion, en fournissant des produits colorés à la distillation.

L'*oxalate acide*, $C^{18}H^{17}AzO^2.C^4H^2O^8 + H^2O^2$, en atomes

$$C^9H^{17}AzO.C^2H^2O^4 + H^2O,$$

se prépare aisément en ajoutant de l'acide oxalique au sel précédent, dissous dans l'eau chaude. Si la liqueur n'est pas trop concentrée, il se dépose par le refroidissement des cristaux volumineux, très solubles dans l'eau et très peu dans l'alcool, auxquels l'éther bouillant enlève de l'acide oxalique.

Ces cristaux, qui prennent parfois un aspect tabulaire, appartiennent au type anorthique; ils renferment une molécule d'eau que l'on peut enlever à la température de 105°.

On utilise les propriétés physiques de ces oxalates, ainsi que celles des oxalates de diacétonamine, pour effectuer la séparation de ces bases et de l'ammoniaque.

Le *sulfate* de *triacétonamine* $(C^{18}H^{17}AzO^2)^2S^2H^2O^8$, en atomes

$$(C^9H^{17}AzO)^2SO^4H^2,$$

cristallise lentement dans le vide en fines aiguilles, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et dans l'alcool absolu; l'alcool ordinaire les dissout assez bien à l'ébullition, mais les abandonne presque entièrement à froid en prismes orthorhombiques anhydres.

L'*azotate*, $C^{18}H^{17}AzO^2.AzHO^6$, est en prismes volumineux, solubles dans l'eau et dans l'alcool; le soluté alcoolique, additionné d'éther, laisse déposer des cristaux microscopiques.

L'*acétate*, $C^{18}H^{17}AzO^2.C^4H^4O^4$, est un sel très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse, amenée en consistance sirupeuse, se prend en une masse cristalline radiée.

Le *tartrate neutre*, $(C^{18}H^{17}AzO^2)^2C^8H^6O^{12}$, en atomes

$$(C^9H^{17}AzO)^2.C^4H^6O^6,$$

est très soluble dans l'eau ; son soluté sirupeux finit par l'abandonner en longues aiguilles incolores, tandis que l'alcool bouillant fournit de petits cristaux incolores, qui sont des tables rhomboïdales ou hexagonales de 120°. Il est insoluble dans l'éther ; aussi, ce véhicule le précipite-t-il de ses eaux mères alcooliques.

Le *tartrate acide* est sous forme d'un sirop incristallisable dont le soluté alcoolique, additionné d'éther, laisse déposer à la longue des cristaux de sel neutre.

Les alcalis, potasse et soude, le chlorure de calcium, n'ont aucune action sur la triacétonamine. Chauffée à 100°, en tubes scellés, avec 8 à 10 fois son poids d'acide chlorhydrique, le soluté étant ensuite saturé par la potasse, il se sépare une base huileuse qui se concrète lentement, la *pentadéhydro-acétonamine*, $C^{30}H^{25}Az$.

Si l'on chauffe à 135°, on n'obtient plus trace de ce nouveau dérivé, mais seulement de la diacétonamine huileuse, accompagnée d'un autre liquide huileux qui possède l'odeur de l'oxyde de mésityle. Dans quelques essais, Heintz a obtenu de petites quantités de méthylchloracétol.

La triacétonamine se comporte comme les amides : chauffée en solution chlorhydrique, vers 85°, avec du nitrite de potassium, elle donne un dérivé nitrosé ayant pour formule

$$C^{18}H^{16}(AzO^2)AzO^2.$$

Ce corps cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles fusibles à 72-73°, d'une densité de 1.14, très solubles dans l'alcool. Son soluté aqueux et chlorhydrique régénère à l'ébullition de la triacétonamine et une petite quantité d'une nouvelle base

$$C^{18}H^{18}Az^2O^2.$$

Avec la soude, on obtient du phorone cristallisé :

$$C^{18}H^{16}(AzO^2)AzO^2 = C^{18}H^{14}O^2 + Az^2 + H^2O^2.$$

IV

TRIACÉTONALCAMINE ET PSEUDOTRIACÉTONALCAMIME.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{19}AzO^2$
{ Atom. . . . . $C^9H^{19}AzO$.

Obtenues par Heintz en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique étendue de triacétonamine. On neutralise par l'acide chlorhydrique, on chasse l'alcool par évaporation, puis on ajoute de la soude, ce qui fournit une masse concrète que l'on agite avec de l'éther : la triacétonamine se dissout, tandis qu'il reste à la surface de séparation des deux liquides une masse pulvérulente que Heintz a décrite sous le nom de pseudotriacétonalcamine.

Cette base insoluble, dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, est séparée par la soude en faible excès sous forme d'un précipité cristallin, aciculaire, à peine soluble dans l'eau et dans l'éther, mais très soluble dans l'alcool chaud, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux fusibles à 180°, lentement sublimables. Heintz pense que cette base isomérique a pu se former par suite de l'hydrogénation

d'un peu de vinyldiacétonamine accompagnant la triacétonamine. Peut-être aussi n'est-elle autre chose que la pinacone de cette dernière base.

La triacétonalcamine se sépare de sa solution éthérée en tables rhomboïdales ou hexagonales; ces solutés aqueux restent facilement sursaturés : en y introduisant un cristal, on détermine rapidement alors la formation de petits cristaux qui présentent l'aspect d'octaèdres réguliers, mais qui sont probablement quadratiques.

Inodore à froid, elle dégage une odeur caractéristique lorsqu'on la chauffe. Elle fond à 128°,5, mais commence à se sublimer au voisinage de 100°; sa saveur est d'abord douceâtre, puis brûlante.

Elle ne se combine pas à l'acide carbonique.

L'acide nitrique la dissout, et, à l'évaporation, on obtient un azotate cristallisé en aiguilles.

Le *chlorhydrate*, $C^{18}H^{19}AzO^{2}.HCl$, cristallise dans l'alcool en aiguilles ou en tables quadratiques; dans l'eau, en cristaux volumineux, anhydres. Il se sublime lentement vers 200°; au-dessus de cette température, il se colore, puis se décompose complètement.

Additionnée de chlorure platinique, sa dissolution aqueuse fournit un chloroplatinate, lorsqu'on y ajoute un mélange d'alcool et d'éther, qui se présente sous forme d'agrégations sphéroïdales.

Lorsqu'on transforme en sel platinique un mélange équimoléculaire de chlorhydrates de triacétonalcamine et de triacétonamine, on obtient un sel double en tables rhombiques, ayant pour formule

$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^{17}AzO^{2}.HCl \\ C^{18}H^{19}AzO^{2}\,HCl \end{matrix}\right\} Pt^{2}Cl^{4}.$$

Avec l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique, vers 100°, la triacétonalcamine fournit un dérivé méthylé. Le produit de la réaction, évaporé au bain-marie, puis traité par la potasse, abandonne une base qui ne tarde pas à cristalliser. On l'isole par le moyen de l'éther et on la fait cristalliser dans un peu d'eau chaude. Elle se sépare alors de cette dernière, à l'état hydraté, en lamelles incolores, fusibles vers 60°; anhydre, elle fond à 76° et possède une forte réaction alcaline. Son chlorhydrate et son sulfate sont très solubles; le chloro-aurate cristallise en belles aiguilles jaunes.

L'acide sulfurique enlève à cette base méthylée une molécule d'eau et la convertit en une base volatile non oxygénée. Elle se comporte d'ailleurs comme la tropine vis-à-vis de l'acide formobenzoylique (E. Fischer).

V

TRIACÉTONINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{17}Az$
{ Atom. . . . . $C^{9}H^{17}Az$.

D'après Fischer, la triacétonalcamine est une tétraméthyloxypyridine. Lorsqu'on

la chauffe, elle perd une molécule d'eau et se transforme en une base nouvelle, la *triacétonine*, qui présente une grande ressemblance avec la pipéridine :

$$C^{18}H^{19}AzO^2 - H^2O^2 = C^{18}H^{17}Az.$$

Pour obtenir ce résultat, il suffit de chauffer la base à 100° avec 3 p. d'acide sulfurique concentré. Après 1/2 heure d'action, on ajoute de l'eau et un excès d'alcali, puis on distille : la triacétonine passe avec la vapeur d'eau et se convertit en un hydrate bien cristallisé. En enlevant l'eau d'hydratation par la potasse solide, il reste un liquide incolore, mobile, ayant l'odeur de la pipéridine.

Le *chlorhydrate*, $C^{18}H^{17}Az.HCl$, est soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther.

Le *bromhydrate*, $C^{18}H^{17}Az.BrH$, cristallise en prismes déliés, incolores, peu solubles dans l'eau froide.

La triacétonine est une base secondaire, car l'acide nitreux la transforme en une nitrosamine (E. Fischer).

VI

DÉHYDROTRIACÉTONAMINE ET DÉHYDROPENTACÉTONAMINE.

Formules			
	Équiv.	$C^{18}H^{15}Az$	$C^{30}H^{25}Az$
	Atom.	$C^{9}H^{15}Az$	$C^{15}H^{25}Az.$

La première base, qui ne renferme plus d'oxygène, prend naissance dans la préparation de la triacétonamine. C'est la triacétonamine de Sokoloff et Laschinoff :

$$3C^6H^6O^2 + AzH^3 - 3H^2O^2 = C^{18}H^{15}Az.$$

Liquide huileux, très soluble dans l'éther, altérable à l'air, donnant avec les acides des sels peu stables.

Le *chloroplatinate*, $(C^{18}H^{15}AzHCl.PtCl^2$, en atomes

$$(C^9H^{15}Az.HCl)^2PtCl^2,$$

est en cristaux clinorhombiques, d'un brun rouge, qui deviennent jaunes après un traitement par le noir animal. Il est assez soluble à chaud dans l'eau, beaucoup moins à froid.

Dans la préparation de ce sel, il se dépose ordinairement à la surface des paillettes hexagonales d'un jaune d'or, faciles à isoler, constituant, d'après Heintz, le sel d'une base nouvelle, la *déshydrodiacétonamine*,

$$C^{12}H^{11}Az,$$

qui prendrait alors naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^6H^6O^2 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^{12}H^{11}Az.$$

Enfin, Heintz a encore signalé l'existence d'un *chlorhydrate de déhydropentacétonamine*,

$$C^{30}H^{24}Az.HCl.$$

C'est une poudre cristalline, incolore, très peu soluble dans l'eau, au sein de laquelle elle se dépose par évaporation dans le vide en cristaux microscopiques; elle est également très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Les alcalis en séparent la base sous forme huileuse; celle-ci dérive d'ailleurs de 5 molécules d'acétone et de 1 molécule d'ammoniaque, avec diminution de 5 molécules d'eau;

$$5C^6H^6O^2 + AzH^3 = 5H^2O^2 + C^{30}H^{23}Az.$$

Le chloroplatinate de déhydropentacétonamine est sous forme de petites agrégations sphéroïdales ou en lamelles plumeuses; il est plus soluble dans l'alcool faible que dans l'eau.

VII

VINYLDIACÉTONAMINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{15}AzO^2 = C^4H^2(C^{12}H^{13}AzO^2)$
Atom . . . . . $C^8H^{15}AzO = \begin{matrix} H \\ CH^3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2.CO \\ AzH.C(CH^3)^2 \end{matrix} > CH^2.$

Syn. : *Isotriacétonamine.*

Cette base résulte de l'action de l'adéhyde sur la diacétonamine; elle a été d'abord observée par Heintz dans la préparation de cette dernière au moyen d'un acétone impur.

Pour l'obtenir, on fait bouillir pendant 60 heures, dans un appareil à reflux, 1 p. d'oxalate de diacétonamine avec son poids d'aldéhyde et 12 p. d'alcool. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux d'oxalate de vinyldiacétonamine; on les lave à l'alcool et on en extrait la base libre, au moyen d'une lessive concentrée de potasse, sous forme d'un liquide huileux que l'on dissout dans l'éther et que l'on déshydrate par la potasse. On évapore finalement l'éther à une douce chaleur dans un courant d'air sec.

C'est une base liquide, incolore, transparente, épaisse, bouillant vers 203°, d'une saveur brûlante, exhalant à froid l'odeur de la triméthylamine, et à chaud une odeur légèrement camphrée. Elle brûle avec une flamme éclairante et donne des fumées au contact d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique.

Elle se prend à — 15° en cristaux qui ne fondent plus qu'au voisinage de zéro. Ces cristaux prismatiques, séparés du liquide qui les baigne, fondent à 27° et attirent rapidement l'humidité atmosphérique.

L'*oxalate neutre*, $(C^{16}H^{15}AzO^2)^2C^4H^2O^8$, est en cristaux incolores, insolubles dans l'alcool.

L'*oxalate acide*, $4C^{16}H^{15}AzO^2.3C^4H^2O^8$, se prépare en dissolvant à chaud, dans aussi peu d'eau que possible, des quantités équivalentes du sel précédent et d'acide oxalique. Il reste en dissolution de l'acide oxalique, tandis qu'il se précipite de petits prismes courts, microscopiques.

Le *chloroplatinate*, $C^{16}H^{15}AzO^2HCl.PtCl^2 + 3Aq$, en atomes

$$2(C^8H^{15}AzO.HCl)PtCl^4 + 3H^2O,$$

s'obtient en ajoutant à l'oxalate, en solution aqueuse, le double de son poids de

chlorure de platine cristallisé et en évaporant le soluté dans le vide. On enlève l'excès du réactif avec de l'alcool éthéré, et on reprend le résidu par l'eau ; celle-ci laisse déposer, par concentration, des prismes courts ou des tables rectangulaires, qui paraissent appartenir aux prismes orthorhombiques.

Le *sulfate*, $(C^{14}H^{15}AzO^2)^2S^2H^2O^8$, s'obtient directement en saturant la base par l'acide sulfurique étendu. En évaporant le soluté, reprenant le résidu par l'alcool faible, il se sépare des aiguilles microscopiques, facilement solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Ce sel ne perd pas d'eau à 105°. A une température plus élevée, il se décompose.

Heintz a signalé l'existence d'un chloroplatinate double de vinyldiacétonamine et de triacétonamine :

$$\left.\begin{array}{l} C^{16}H^{15}AzO^2.HCl \\ C^{18}H^{17}AzO^2.HCl \end{array}\right\} Pt^2Cl^4 + 2H^2O^2.$$

VIII

MÉTHYLDIACÉTONAMINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{lll} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^{15}AzO^2 = C^2H^2(C^{12}H^{13}AzO^2) \\ \text{Atom.} \ldots & C^7H^{15}AzO = CH^3.CO.CH^2.C(CH^3)^2.AzH(CH^3). \end{array}\right.$$

Cette base prend naissance, d'après Götschmann, lorsqu'on abandonne pendant plusieurs semaines, environ pendant deux mois, de l'acétone saturé à froid de méthylamine.

Elle constitue, ainsi que la suivante, une base acétonique, correspondant aux acétonamines découvertes par Heintz :

$$2C^6H^6O^2 + C^2H^2(AzH^3) = H^2O^2 + C^{14}H^{15}AzO^2.$$

Pour l'isoler, on ajoute au soluté un excès de chlorure platinique, puis de l'éther et on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante : le chloroplatinate de méthylamine, qui est peu soluble, cristallise par le refroidissement ; la solution filtrée en abandonne encore une notable quantité par une concentration lente, puis celui de méthyldiacétonamine commence à se déposer en grands prismes rhombiques. Ces derniers sont ordinairement accompagnés de cristaux plus foncés qui représentent un chloroplatinite de la même base, dont la formation est due à l'action réductrice d'un produit secondaire. Enfin, dans ces précipitations successives, on observe celle d'un sel visqueux dont on ne peut guère se débarrasser qu'en transformant les bases en oxalates acides.

La méthyldiacétonamine est une base très instable ; elle se dédouble rapidement en méthylamine et en oxyde de mésityle :

$$C^2H^2(C^{12}H^{13}AzO^2) = C^2H^2(AzH^3) + C^{12}H^{10}O^2.$$

Son *chloroplatinate*, en atomes, $C^{14}H^{15}AzO^2HCl.PtCl^2$, en atomes

$$(C^7H^{15}AzO.HCl)^2PtCl^4,$$

revêt la forme de grands prismes rhombiques, peu solubles dans l'alcool ; 100 p. d'eau en prennent seulement 5,5 p. à la température de 20°.

Le *chlorhydrate*, $C^{14}H^{15}AzO^2.HCl$, se sépare de sa solution sirupeuse en aiguilles groupées, hygrométriques, solubles dans l'alcool.

Le *chloro-aurate*, $C^{14}H^{15}AzO^2.HCl.Au^2Cl^3$, en atomes

$$C^7H^{15}AzO.HCl.AuCl^3,$$

est en fines aiguilles, solubles dans l'eau bouillante, se déposant par évaporation en cristaux courts. Il fond sous l'eau chaude et se prend par le refroidissement en une masse cristalline.

L'*oxalate neutre*, $(C^{14}H^{15}AzO^2)^2C^4H^2O^8$, en atomes

$$(C^7H^{15}AzO)^2C^2H^2O^4,$$

se prépare en décomposant une solution neutre de chlorhydrate par une quantité suffisante d'oxalate d'argent.

Petits cristaux très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu.

L'*oxalate acide*, $C^{14}H^{15}AzA^2.C^4H^2O^8$, obtenu avec une solution acide du chlorhydrate, cristallise dans l'alcool bouillant en prismes courts, microscopiques.

L'*azotate* et le *sulfate* sont incristallisables.

Enfin, le *picrate* se précipite en aiguilles déliées, jaunes, lorsqu'on mêle une solution picrique à une solution du chlorhydrate.

IX

DIMÉTHYLDIACÉTONAMINE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv} \ldots\ldots C^{16}H^{17}AzO^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^2\\C^2H^2\end{matrix}\right\} C^{12}H^{13}AzO^2\\ \text{Atom} \ldots\ldots C^8H^{17}AzO = CH^3.CO.CH^2.C(CH^3)^2.Az(CH^3)^2.\end{cases}$$

En abandonnant pendant quelques semaines de l'acétone pur saturé de vapeurs de diméthylamine, on obtient par saturation avec l'acide chlorhydrique et addition de chlorure platinique deux chloroplatinates différents : l'un de diméthylamine, l'autre peu soluble constituant un sel double.

Il est préférable, pour avoir une réaction plus rapide et plus complète, de chauffer le mélange pendant 8 heures à une température de 100-105°. On n'obtient alors que le chloroplatinate le moins soluble ; si l'on chauffe plus fortement, on retrouve de nouveau dans le mélange beaucoup de chloroplatinate de diméthylamine.

Le sel, peu soluble, est un chloroplatinate double de diméthylamine et de diméthyldiacétonamine :

$$\left.\begin{matrix}C^{16}H^{17}AzO^2.HCl\\C^2H^2(C^2H^2AzH^3)HCl\end{matrix}\right\} Pt^2Cl^4.$$

Il cristallise dans l'eau en petits prismes insolubles dans l'alcool et dans l'éther ;

100 p. d'eau à 20° en dissolvent 4,2 p. Chauffé au-dessus de 100°, vers 130°, il se décompose sans entrer en fusion.

On ne peut le dédoubler par cristallisation.

Le seul moyen de séparation consiste à transformer les bases en chloro-aurates : tandis que celui de diméthylamine est très soluble dans l'eau, celui de diméthydiacétonamine est au contraire fort peu soluble.

Le *chloraurate de diméthyldacétonamine*, $C^{16}H^{12}AzO.HCl.Au^{2}Cl^{3}$, en atomes

$$C^{16}H^{18}AzO.AuCl^{4},$$

est soluble dans l'eau bouillante, très peu dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; 100 p. d'eau à 20° en dissolvent seulement 0,68 p.

Il cristallise en aiguilles plumeuses qui fondent au-dessus de 100°, en se décomposant. Son soluté aqueux se décompose à la longue et laisse déposer de l'or métallique.

Pour obtenir ce sel, on décompose le chloroplatinate double par l'acide sulfhydrique, et on précipite la liqueur filtrée par le chlorure d'or.

Le *chlorhydrate*, $C^{16}H^{17}AzO^{2}.HCl$, s'obtient en décomposant le sel d'or par l'acide sulfhydrique; on filtre la liqueur et on la concentre dans le vide. On obtient ainsi un produit sirupeux qui se prend, après quelques semaines, en une bouillie cristalline très hygrométrique, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, dernier véhicule qui sépare le chlorhydrate sous forme d'un liquide huileux.

Le soluté aqueux se décompose à la chaleur du bain-marie, en répandant l'odeur de l'oxyde de mésityle; évaporé à sec, il laisse comme résidu des cristaux de chlorhydrate de diméthylamine.

Traité par la soude, il met la base en liberté, mais celle-ci se dédouble presque complètement en diméthylamine et en oxyde de mésityle :

$$C^{16}H^{17}AzO^{2} = C^{2}H^{2}[C^{2}H^{2}.AzH^{3}] + C^{12}H^{10}O^{2}.$$

Le *chloroplatinate*, $C^{16}H^{17}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2}$, en atomes

$$(C^{8}H^{18}AzOCl)^{2}PtCl^{4},$$

cristallise dans l'eau en petites tables allongées, d'un rouge clair, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans 19 p. d'eau froide.

L'*azotate* s'obtient par double décomposition entre le chlorhydrate et l'azotate d'argent. Il cristallise de sa solution sirupeuse en longues aiguilles radiées, très déliquescentes, insolubles dans l'alcool.

Le *sulfate*, qui se prépare de la même manière, se dépose difficilement en aiguilles déliquescentes.

L'*oxalate acide*, $C^{16}H^{17}AzO^{2}.C^{4}H^{2}O^{8}$, en atomes

$$C^{8}H^{17}AzO.C^{2}H^{2}O^{4},$$

se forme lorsqu'on ajoute de l'oxalate d'argent à une solution concentrée de chlorhydrate, neutralisée par le carbonate de chaux : on perçoit l'odeur de l'oxyde de mésityle, et, contre toute attente, la liqueur prend une réaction alcaline et fournit par concentration des cristaux à réaction acide. Il se forme d'abord de l'oxa-

late neutre, lequel perd la moitié de sa base à l'état de diméthylamine et d'oxyde de mésityle.

C'est un sel très soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool; par l'addition de l'éther à son soluté alcoolique, il se dépose en aiguilles enchevêtrées.

X

ÉTHYDIACÉTONAMINE.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{16}AzO^2 = C^4H^4(C^{12}H^{13}AzO^2)$
Atom . . . . $C^8H^{18}AzO$.

Lorsqu'on chauffe vers 80°, en tubes scellés, de l'acétone saturé d'éthylamine, puis que l'on ajoute au produit de la réaction une solution alcoolique de chlorure platinique, il se forme un précipité qui, repris par l'eau, laisse comme résidu du chloroplatinate d'éthyldiacétonamine, ayant pour formule $C^{16}H^{17}AzO^2HCl.PtCl^2$.

Ce sel cristallise en tables allongées, d'un rouge clair, insolubles dans l'alcool et dans l'éther; l'eau en prend sensiblement son poids à la température de 16°. Il se décompose vers 150°, en laissant du platine métallique.

En solution dans l'alcool chlorhydrique, la lumière le transforme par réduction en chloroplatinite, corps cristallisable en gros prismes foncés, solubles dans 15 p. d'eau froide, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate*, $C^{16}H^{17}AzO^2.HCl$, est sous forme d'un liquide sirupeux, qui finit cependant par cristalliser sur l'acide sulfurique en aiguilles microscopiques. Il se dédouble par la dessiccation, à 100-105°, en chlorhydrate d'éthylamine et en oxyde de mésityle :

$$C^4H^4(C^{12}H^{13}AzO^2).HCl = C^{14}H^4(AzH^3)HCl + C^{12}H^{10}O^2.$$

Le *chloraurate*, $C^{16}H^{17}AzO^2.HCl.Au^2Cl^3$, cristallise en tables rhombiques, brillantes, d'un jaune d'or, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; l'eau froide en dissout seulement 2,48 pour 100. Il fond sous l'eau à 70°; la lumière, ou même une température de 100°, en sépare de l'or métallique.

L'*azotate*, $C^{16}H^{17}AzO^2.AzHO^6$, se dépose difficilement de sa solution sirupeuse en courtes aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il se prépare par double décomposition à l'aide du chlorhydrate et de l'azotate d'argent.

Le *sulfate* $(C^{16}H^{17}AzO^2.AzO^2)^2S^2H^2O^8$, qui se prépare comme le précédent, est moins déliquescent.

L'*oxalate neutre* $(C^{16}H^{17}AzO^2)^2C^4H^2O^8$, est déliquescent, cristallisable dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse, qui est sirupeuse, l'abandonne en courtes aiguilles concentriques.

L'*oxalate acide*, $C^{16}H^{17}AzO^2.C^4H^2O^8$, peut être obtenu sous forme d'une masse vitreuse qui se transforme spontanément en longues aiguilles brillantes, incolores, assez solubles dans l'alcool.

Le *picrate*, $C^{16}H^{17}AzO^2.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$, cristallise en courtes aiguilles anhydres, mal définies, solubles à la fois dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'éthyldiacétamine paraît être la seule base capable d'être engendrée par l'éthylamine. Elle n'a pu être obtenue à l'état de pureté, parce qu'elle se décompose déjà à la température ordinaire (Eppringer).

Quant à la diéthylamine, elle ne paraît pas susceptible d'engendrer une base acétonique (Eppinger).

XI

BENZYLDIACÉTONAMINE.

Formules { Équiv. . . . $C^{26}H^{17}AzO^2 = C^{14}H^4(C^{12}H^{13}AzO^2)$
{ Atom. . . . $C^{13}H^{17}AzO = C^6H^5.CH(C^6H^{11}AzO)$.

Les aldéhydes, en général, se comportent vis-à-vis de l'oxalate de diacétonamine de la même manière que l'aldéhyde ordinaire, pour engendrer des bases analogues à la vinyldiacétonamine. Tel est le cas de l'essence d'amandes amères qui fournit de la benzyldiacétonamine :

$$C^{14}H^6O^2 + C^{12}H^{13}AzO^2 = H^2O^2 + C^{14}H^4(C^{12}H^{13}AzO^2).$$

Pour préparer ce dérivé, on fait bouillir l'oxalate acide avec son poids environ d'aldéhyde benzoïque et 12 p. d'alcool ; on isole de temps en temps la poudre dense qui se précipite, et, lorsque ce dépôt cesse de se produire, la réaction est terminée. Le soluté alcoolique, qui retient encore du produit, est évaporé à sec ; en épuisant à l'aide de l'eau le résidu des matières solubles qu'il renferme, il reste à l'état insoluble de l'oxalate de benzyldiacétonamine.

Pour isoler la base, on traite ce sel par la potasse ; elle se sépare sous forme d'un liquide huileux, qui se concrète peu à peu par le refroidissement.

Elle cristallise dans l'éther en grands prismes clinorhombiques, incolores, solubles dans l'alcool, peu dans l'eau, à réaction alcaline. Son soluté alcoolique, additionné d'eau, la laisse déposer en petites aiguilles sans saveur, possédant à froid une légère odeur aromatique.

Elle fond à 61°,2, bout à 230°, en se décomposant partiellement, et en fournissant à la distillation, outre la base inaltérée, une autre base non étudiée, dont l'oxalate est assez soluble dans l'eau.

Le *sulfate de benzyldiacétonamine*, $(C^{26}H^{17}AzO^2)^2S^2H^2O^8$, obtenu directement par l'acide sulfurique étendu, est acide et donne à l'évaporation une masse cristalline, insoluble dans l'alcool absolu, mais soluble dans l'alcool faible, qui l'abandonne en aiguilles microscopiques ou en cristaux tabulaires allongés.

L'*azotate*, $C^{26}H^{17}AzO^2.AzHO^6$, est en cristaux groupés concentriquement, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids, insolubles dans l'éther. Il renferme 12 molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd en partie à l'air libre.

L'*oxalate*, $(C^{26}H^{17}AzO^2)^2C^4H^2O^8$, est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, qui l'abandonne en petits prismes microscopiques. La présence de l'acide oxalique facilite sa solubilité dans l'eau, bien qu'il ne se dépose par concentration que de l'oxalate neutre.

Le *chlorhydrate*, $C^{26}H^{17}AzO^2.HCl$, se présente ordinairement en croûtes cristal-

lines, incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool ordinaire, insolubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate*, $C^{26}H^{17}AzO^{2}HCl.PtCl^{2}$, se prépare en traitant la solution alcoolique de chlorhydrate ou la solution aqueuse concentrée de sel par le chlorure de platine.

Il est en petites masses mamelonnées, confusément cristallisées. Cependant, on peut l'obtenir en petites tables hexagonales allongées, microscopiques, lorsque l'on ajoute de l'éther à sa solution alcoolique concentrée.

Le *chloraurate* se sépare d'une solution concentrée en très petits prismes clinorhombiques.

Le *picrate* est une poudre jaune, soluble à chaud, qui se dépose par le refroidissement en prismes microscopiques, mal définis.

Le *chromate* est un sel peu soluble, susceptible de cristalliser en prismes microscopiques, d'une couleur jaunâtre.

Enfin, le *phosphate* ne cristallise que lorsque l'on évapore sa solution en consistance sirupeuse; il est alors en aiguilles incolores, concentriques.

XII

VANILLODIACÉTONAMINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{28}H^{19}AzO^{4}$
{ Atom. . . . . . . $C^{14}H^{19}AzO^{2}$.

Lorsqu'on fait bouillir, pendant quelques heures, parties égales de vanilline et d'oxalate de diacétonamine avec 10 fois leur poids d'alcool, il se dépose une poudre blanche que l'on sépare de temps en temps, afin d'éviter les soubresauts. On continue l'opération tant que se forme ce dépôt, qui est de l'oxalate neutre de vanillodiacétonamine; on le sépare d'un peu d'oxalate d'ammonium à l'aide d'une petite quantité d'eau bouillante.

L'*oxalate de vanillodiacétonamine*, $(C^{28}H^{19}AzO^{4})^{2}C^{4}H^{2}O^{8}$, est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Bouilli avec de l'eau, il donne par le refroidissement des croûtes cristallines jaunâtres, incapables de reproduire le sel lorsqu'on les reprend par l'alcool bouillant.

Pour en extraire la base, on traite l'oxalate à chaud par un excès de carbonate sodique : il se sépare un précipité verdâtre et l'eau mère jaunâtre, évaporée à sec au bain-marie, laisse par évaporation un résidu que l'on épuise par l'alcool, ce dernier abandonnant, par concentration, une masse térébenthineuse, alcaline, amorphe, d'un jaune foncé.

Le *sulfate*, $(C^{28}H^{19}AzO^{4})^{2}S^{2}H^{2}O^{8}$, s'obtient en faisant bouillir l'oxalate avec du sulfate de chaux pur.

Il se dépose, de la solution filtrée, en lamelles quadrangulaires ou hexagonales, insolubles dans l'alcool absolu, assez solubles dans l'alcool faible bouillant pour en séparer la petite quantité de sel calcaire qui l'accompagne.

Il est facilement soluble dans l'eau bouillante. Chauffé dans un tube, il fournit un sublimé blanc, accompagné de gouttelettes oléagineuses.

Le *chlorhydrate*, $C^{28}H^{19}AzO^{4}.HCl$, obtenu par double décomposition à l'aide de l'oxalate et du chlorure de calcium, se dépose par concentration en masses granuleuses formées d'aiguilles microscopiques.

Sel peu stable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le *chloroplatinate*, $C^{28}H^{19}AzO^{4}.PtCl^{2}$, est également soluble à la fois dans l'eau et dans l'alcool. A l'évaporation, ses solutions le laissent sous forme d'un liquide visqueux, même lorsqu'on les additionne d'éther.

L'*azotate*, $C^{28}H^{19}AzO^{4}.AzHO^{6} + H^{2}O^{2}$, se prépare en décomposant l'oxalate, délayé dans de l'eau, par une quantité équivalente d'azotate de plomb.

Par concentration dans le vide, il se dépose en petits cristaux prismatiques, mamelonnés, ou en petites tables rectangulaires; avec l'alcool, on obtient de petits cristaux en paillettes, sensiblement incolores. Toutefois, bouilli avec une quantité d'alcool insuffisante pour le dissoudre, il présente l'aspect d'une poudre terne, blanche, anhydre.

XIII

TRIACÉTONE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{18}H^{20}Az^{2}O^{2}$
{ Atom. . . . . . $C^{9}H^{20}Az^{2}O = AzH^{2}(CH^{3})^{2}C.CH^{2}.CO.CH^{2}.C(CH^{3})^{2}AzH^{2}$.

D'après Heintz, en réagissant sur l'acétone, l'ammoniaque engendre une triacétone-diamine d'après l'équation suivante :

$$3C^{6}H^{6}O^{2} + 2AzH^{3} = 2H^{2}O^{2} + C^{18}H^{20}Az^{2}O^{2}.$$

Pour l'obtenir en quantité notable, on abandonne pendant un mois un mélange de 2500 grammes d'ammoniaque concentrée avec 1250 grammes de sulfure de carbone et autant d'acétone. Après ce laps de temps, la solution ayant été neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis évaporée à siccité, le résidu est épuisé par de l'alcool et de l'éther, afin de séparer le chlorhydrate d'ammoniaque. Le résidu alcoolique est ensuite chauffé à 100° avec de l'eau et de l'acide oxalique, afin de convertir le chlorhydrate en oxalate.

Le mélange sec des oxalates est épuisé par de l'alcool bouillant, ce qui permet de séparer notamment l'oxalate de diacétonamine, puis repris par l'eau et soumis à la distillation fractionnée, de manière à séparer l'oxalate d'ammonium. Les eaux mères, saturées par la potasse, laissent enfin déposer une huile légère, peu soluble dans l'éther. C'est la triacétone-diamine.

L'*oxalate acide*, $C^{18}H^{20}Az^{2}O^{2}.2C^{4}H^{2}O^{8} + 4H^{2}O^{2}$, est en cristaux clinorhombiques, prismatiques, incolores, très solubles dans l'eau, surtout à chaud, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé graduellement, il fond en se décomposant.

L'*oxalate neutre*, $C^{18}H^{20}Az^{2}O^{2}.C^{4}H^{2}O^{8}$, est plus soluble dans l'eau que le sel acide, à peine soluble dans l'alcool bouillant. Il cristallise dans l'eau alcoolisée en aiguilles plates, le plus souvent groupées concentriquement.

Le *chlorhydrate* est très soluble dans l'eau. La solution sirupeuse se prend en une masse blanche, opaque, confusément cristalline, parfois en gros cristaux prismatiques, anhydres. Il cristallise aussi lorsque l'on ajoute de l'éther à sa solution

alcoolique chaude ; il se dépose alors, par le refroidissement, en petits grains cristallins.

Chauffé graduellement, il se colore vers 145° et donne vers 200° un sublimé de sel ammoniac. Bouilli avec de l'eau, pendant longtemps, il finit par se dédoubler en chlorure d'ammonium et en chlorhydrate de triacétonamine.

Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin.

Le *chloraurate* cristallise en longues aiguilles jaunes, solubles dans l'eau.

Dans la préparation de la triacétone-diamine par le procédé décrit plus haut, il se forme une base acétonique sulfurée qui paraît avoir pour formule $C^6H^8Az^2S^2$, dont le sel platinique,

$$C^6H^8Az^2S^2HCl.PtCl^2.$$

est en cristaux jaunâtres, microscopiques (Heintz).

XIV

ACÉTONINE.

Stædeler a décrit autrefois sous le nom d'*acétonine* une base à laquelle il a attribué pour formule $C^{18}H^{18}Az^2$, résultant par conséquent de la déshydratation de trois molécules d'acétone, unies à deux molécules d'ammoniaque :

$$3C^6H^6O^2 + 2AzH^3 - 3H^2O^2 = C^{18}H^{18}Az^2.$$

D'autre part, en faisant réagir l'ammoniaque et le sulfure de carbone sur l'acétone, Hlasiwetz a obtenu des cristaux jaunes, sulfurés, que Mulder a reproduits en dissolvant directement le sulfocarbonate d'ammonium dans l'acétone :

$$C^2(AzH^4)^2S^6 + 3C^6H^6O^2 = 3H^2O^2 + C^2(C^{18}H^{20}Az^2)S^6.$$

Mulder admet que ce composé est du sulfocarbonate d'ammonium dans lequel $(AzH^4)^2$ est remplacé par le groupe $C^{18}H^{20}Az^2$, qu'il appelle *acétonium*. Il admet en outre que ce sel, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, donne du chlorhydrate d'acétonine :

$$C^2(C^{18}H^{20}Az^2)S^6 + 2HCl = S^2H^2 + C^2S^4 + C^{18}H^{18}Az^2.2HCl.$$

En répétant les expériences précédentes, Heintz est arrivé à cette conclusion que le corps décrit sous le nom d'*oxalate d'acétonine* est un mélange d'oxalates, acides et neutres, de diacétonamine et de triacétonamine.

Suivant lui, le produit obtenu par Mulder est un mélange semblable au précédent, renfermant en outre des produits sulfurés.

En somme, les faits actuellement connus ne paraissent pas suffisants pour justifier l'existence de l'acétonine.

XV

THIACÉTONINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{18}H^{19}AzS^4$
Atom. . . . . . $C^9H^{19}AzS^2$.

Suivant Stædeler, lorsqu'on fait réagir simultanément sur l'acétone l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, il se forme un produit cristallisé, la thiacétonine qui se forme d'après l'équation suivante :

$$3C^6H^6O^2 + AzH^3 + 2H^2S^2 = C^{18}H^{19}AzS^4 + 3H^2O^2.$$

La thiacétonine cristallise en rhomboïdes brillants, jaunâtres, elle se dissout facilement dans les acides étendus, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, mais difficilement dans l'eau. Sa réaction est alcaline.

Elle paraît se former aussi lorsqu'on fait bouillir une dissolution alcoolique de sulfhydrate de carbothiacétonine (Stædeler).

ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE SUR L'ACÉTONE

I

ACÉTONE CYANHYDRIQUE.

L'acétone absorbe avidement les vapeurs d'acido cyanhydrique anhydre, avec dégagement de chaleur.

Le produit de la réaction, abandonné pendant quelque temps à lui-même, passe en grande partie à la distillation vers 120°, mais le liquide distillé sent fortement l'odeur de l'acétone et celle de l'acide cyanhydrique.

Ureck admet qu'il se forme, dans ces circonstances, une combinaison peu stable d'acétone et d'acide cyanhydrique,

$$C^6H^6O^2.C^2AzH,$$

laquelle se dissocie en partie par la distillation et dont tout le cyanogène peut être précipité à l'état de cyanure d'argent par l'azotate d'argent.

Lorsque l'on abandonne, pendant plusieurs mois, cette combinaison instable à elle-même, ou mieux lorsqu'on la chauffe pendant quelques heures en vase clos à 100°, on obtient un liquide sirupeux qui donne avec les acides étendus de l'acide acétonique et un sel ammoniacal. Si l'on chauffe trop longtemps, le liquide laisse déposer des masses brunes, visqueuses, sans fournir d'acide acétonique.

Les cyanhydrines des acétones fournissent, comme celles des aldéhydes, des *anilidonitriles* sous l'influence de l'aniline.

C'est ainsi que la cyanhydrine de l'acétone, en solution éthérée, se combine avec

l'aniline, lorsqu'on chauffe le mélange en vase clos à la température de 100° ; le *nitrile anilido-isobutyrique* reste comme résidu, après l'évaporation de la couche éthérée. Il cristallise dans l'alcool en longs prismes brillants, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'éther, la benzine, l'acide chlorhydrique concentré. Il fond à 93-94° et l'eau bouillante le décompose.

La réaction exige deux molécules d'aniline pour trois molécules d'acétone, parce que la production de la cyanhydrine est toujours incomplète et qu'il reste de l'acétone libre (Tiemann).

II

DIACÉTONE-CYANHYDRINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{12}H^{12}O^4.C^2AzH$
{ Atom. . . . . . $C^6H^{12}O^2.CAzH = (CH^3)^2.C(OH).O.C(CH^3)^2C^2Az.$

En faisant réagir peu à peu deux molécules d'acide chlorhydrique fumant sur un mélange d'acétone et de cyanure de potassium pulvérisé, chauffant ensuite pendant quelque temps à 100°, filtrant et lavant la partie insoluble avec de l'éther, on obtient de l'acide acétonique en solution éthérée.

Mais si, dans cette préparation, on n'emploie que des quantités équimoléculaires de cyanure de potassium et d'acide chlorhydrique, au lieu d'acide acétonique, la solution éthérée renferme une substance cristalline, la diacétone-cyanhydrine :

$$2C^6H^6O^2 + C^2AzK + HCl = KCl + C^{12}H^{12}O^4.C^2AzH.$$

Ce dérivé, facilement cristallisable, fond à 135° ; mais si on le fait fondre plusieurs fois, le point de fusion finit par monter à 152°. Il est susceptible de se sublimer en aiguilles minces et brillantes ; il distille avec la vapeur d'eau.

Il se dédouble par l'acide chlorhydrique, même à froid, en acétone, chlorure d'ammonium et acide α-oxy-isobutyrique. Aussi, pour qu'il puisse se former, faut-il que le cyanure de potassium, employé dans sa préparation, reste en excès ; autrement, l'acide chlorhydrique le décompose immédiatement et on n'obtient plus, comme on l'a vu plus haut, que de l'acide acétonique.

Lorsqu'on agite une solution éthérée d'acétone-cyanhydrine avec du chlorure de calcium, le liquide laisse déposer, par évaporation, de beaux cristaux ayant pour formule

$$C^{14}H^{13}AzO^4.Ca^2Cl^2 + 5H^2O^2.$$

Quatre molécules d'eau se dégageant à la température de 100°.

III

ACÉTONYLURÉE.

Formule { Équiv. . . . . . . $C^{10}H^{8}Az^{2}O^{4}$
{ Atom. . . . . . . $C^{5}H^{8}Az^{2}O^{2}$.

Lorsqu'on emploie, dans la préparation de la diacétone-cyandrine, du cyanure de potassium commercial, lequel renferme toujours du cyanate de potassium, on obtient un nouveau dérivé, l'acétonylurée : le liquide décanté, évaporé légèrement pour chasser l'acétone non attaqué, laisse déposer du chlorure de potassium et la nouvelle substance en longs prismes que l'on enlève facilement au moyen de l'éther. On la purifie par compression et sublimation. Il est bon de la mélanger, dans ce dernier cas, avec du sable quartzeux. Elle prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{6}H^{6}O^{2} + C^{2}AzH + C^{2}AzHO^{2} = C^{10}H^{8}Az^{2}O^{4}.$$

L'acétonylurée est en aiguilles fines, à la fois solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; par évaporation lente, on peut l'obtenir en gros prismes, brillants, à saveur amère, fusibles à 175°, mais se sublimant déjà au-dessous de cette température en longues aiguilles cassantes.

Comme toutes les urées, elle se combine avec le nitrate d'argent pour former un composé,

$$C^{10}H^{8}Az^{2}O^{4}.AzAgO^{6},$$

qui cristallise en gros prismes très solubles dans l'eau, détonant lorsqu'on les chauffe brusquement.

Avec l'oxyde d'argent, elle donne l'*argent-acétonylurée*,

$$C^{10}H^{7}AgAz^{2}O^{4},$$

poudre cristalline, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'ammoniaque.

Chauffée en vase clos, avec de l'acide chlorhydrique fumant, vers 150-160°, elle donne de l'acide carbonique, du sel ammoniac et le chlorhydrate d'un acide amidé que l'on peut séparer par l'alcool, l'acide α-amido-isobutyrique :

$$C^{10}H^{8}Az^{2}O^{4} + 2HCl + 2H^{2}O^{2} = C^{8}H^{9}AzO^{4}.HCl + AzH^{4}Cl + C^{2}O^{4}.$$

Le sulfate de cet acide, chauffé en solution aqueuse avec un excès de cyanate de potassium, engendre de l'acide *acétonyluramique*,

$$C^{10}H^{10}Az^{2}O^{6},$$

lequel perd une molécule d'eau à 140° et se transforme en acétonylurée.

Enfin, l'eau de baryte transforme l'acétonylurée elle-même en acide acétonyluramique, par simple fixation d'une molécule d'eau Il ne se forme dans cette réaction ni ammoniaque, ni carbonate de baryum, mais simplement le sel de baryum

$$C^{10}H^{9}BaAz^{2}O^{6}.$$

ACÉTONE-CHLOROFORME

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^6O^2.C^2HCl^3$
{ Atom. . . . . $C^3H^6O.CHCl^3$.

Lorsqu'on traite par les alcalis finement pulvérisés un mélange d'acétone et de chloroforme, on obtient un corps cristallin qui présente l'aspect du camphre et qui n'est autre chose qu'un produit d'addition, l'acétone-chloroforme (Willgerodt).

On le prépare de la manière suivante :

On ajoute peu à peu 5 grammes d'hydrate de potassium finement pulvérisé dans un mélange de 25 grammes d'acétone et de 25 grammes de chloroforme, la réaction se déclare immédiatement et elle est même si énergique qu'il est nécessaire de plonger le ballon dans l'eau froide pour la modérer et empêcher le liquide d'entrer en ébullition. Lorsqu'elle est terminée, on agite à plusieurs reprises et on sépare par décantation un dépôt principalement constitué par du chlorure de potassium; on lave à l'éther, puis on évapore au bain-marie le mélange d'éther, d'acétone et de chloroforme : il reste comme résidu une huile épaisse, qui se solidifie et cristallise partiellement au contact de l'eau.

L'acétone chloroforme est un corps cristallisable, fusible à 96°, bouillant à 167°, insoluble dans l'eau, soluble dans les autres dissolvants, réduisant la solution de nitrate d'argent ammoniacal.

L'acide nitrique le décompose à froid. Chauffé avec l'acide sulfurique, il dégage un gaz d'une odeur piquante, rougissant le papier de tournesol, probablement l'acide chlorhydrique, car il donne un précipité de chlorure d'argent par le nitrate argentique.

Distillé dans un courant de vapeur d'eau, ou chauffé à 180° pendant 3 heures en tubes scellés avec de l'eau, il se transforme en acide oxyisobutyrique fusible à 79°, cristallisant en beaux prismes, solubles dans l'eau et dans l'éther :

$$C^6H^6O^2,C^2HCl^3 + 2H^2O^2 = 3HCl + C^8H^8O^6.$$

L'acétone-chloroforme est donc le trichlorure de l'acide oxyisobutyrique (Willgerodt).

L'hydrate de potassium agit exactement de la même manière sur un mélange d'acétone et de bromoforme. On purifie le produit de la réaction par évaporation au bain-marie, on sépare le bromoforme libre en poussant la température jusqu'à 150°; le résidu, entraîné par un courant de vapeur d'eau, se solidifie par le refroidissement et cristallise dans l'alcool en prismes magnifiques, fusibles à 167°.

Avec le tétrachlorure de carbone, dans les mêmes conditions, on observe la formation d'un corps huileux qui, après purification, cristallise en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Dans les résidus de l'acétone-chloroforme, Willgerodt a rencontré une petite quantité d'acide oxyisobutyrique, ainsi qu'un autre acide bouillant entre 192 et 200°, l'*acide acétonal-oxyisobutyrique*, auquel il assigne la formule $C^{22}H^{20}O^{12}$.

Dans une fraction, bouillant entre 200 et 207°, se trouve un troisième acide en

cristaux courts et transparents, fusibles vers 105°, l'*acide acétone-oxybutyrique*, $C^{14}H^{14}O^{8}$.

Les formules suivantes peuvent rendre compte de la formation de ces divers produits secondaires :

$$2C^{6}H^{6}O^{2} + C^{2}HCl^{3} = \underbrace{C^{14}H^{13}Cl^{3}O^{4}}_{\text{Diacétone-chloroforme.}}$$

$$C^{6}H^{6}O^{2}.C^{2}HCl^{3} + C^{14}H^{13}Cl^{3}O^{4} + 8KHO^{2} = C^{8}H^{7}KO^{6} + C^{14}H^{15}KO^{6} + 6KCl + 4H^{2}O^{2}.$$

$$C^{6}H^{6}O^{2}.C^{2}HCl^{3} + C^{14}H^{15}KO^{8} = H^{2}O^{2} + C^{22}H^{18}K^{2}O^{12}.$$

ACÉTOXIMES

Janny a donné le nom d'*acétoximes* aux composés qui résultent de l'union des acétones et de l'hydroxylamine, avec élimination d'une molécule d'eau :

$$C^{6}H^{6}O^{2} + AzH^{3}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{6}H^{4}(AzH^{3}O^{2}).$$

Leur préparation est facile : il suffit d'abandonner pendant quelques heures, à la température ordinaire, un mélange d'acétone et d'une solution aqueuse d'hydroxylamine.

DIMÉTHYLACÉTOXIME.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{6}H^{7}AzO^{2} = C^{6}H^{4}(AzH^{3}O^{2})$
Atom . . . . . . $C^{3}H^{7}AzO = CH^{3}.C(CAzOH).CH^{3}$.

Syn. : *Acétoxime.*

On mélange une solution aqueuse d'hydroxylamine avec de l'acétone et on abandonne le tout pendant 24 heures, à la température ordinaire, avant de l'épuiser par l'éther. A l'évaporation, on obtient des prismes transparents, incolores, fusibles à 59-60°, bouillant sans altération à 134°,8, sous la pression de 0,728 (Janny et Meyer).

L'acétoxime est neutre aux réactifs colorés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le pétrole.

Chauffé pendant quelques instants au réfrigérant ascendant avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en hydroxylamine et en acétone, réaction inverse de celle qui lui a donné naissance :

$$C^{6}H^{7}AzO^{2} + H^{2}O^{2} = AzH^{3}O^{2} + C^{6}H^{6}O^{2}.$$

Toutefois le gaz chlorhydrique se combine avec l'acétoxime sec, ou en dissolution dans l'éther absolu, pour former un chlorhydrate,

$$C^{6}H^{7}AzO^{2}.HCl,$$

fusible à 98°-100°, soluble dans l'alcool et dans l'eau, insoluble dans l'éther ; le soluté aqueux se décompose lentement à froid, rapidement à chaud. Le chloroplatinate ne paraît pas exister. L'hydrogène naissant n'a pas donné de produits de réduction ; les essais d'oxydation ont également échoué.

L'acétoxime réagit vivement sur le chlorure acétique et aussi sur l'anhydride acétique, en fournissant un produit instable, qui se décompose par distillation dans le vide.

Avec le chlorure benzoïque, il y a formation de *benzoyl-acétoxime*, $C^{20}H^{11}AzO^{4}$:

$$C^{14}H^{5}O^{2}(HCl) + C^{6}H^{7}AzO^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{6}H^{7}AzO^{2}) + HCl.$$

Pour isoler ce dérivé, on chauffe le mélange des deux corps pendant quelques instants et on reprend le produit par l'eau, qui sépare en liquide dense, huileux; ce dernier est dissous dans une lessive faible de soude et le soluté alcalin est épuisé par l'éther. A l'évaporation, ce véhicule fournit le benzoylacétoxime en lamelles incolores, fusibles à 41-42°, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, décomposables à chaud en acétoxime et en acide benzoïque :

$$C^{14}H^{4}O^{2}(C^{6}H^{7}AzO^{2}) + KHO^{2} = C^{14}H^{6}KO^{4} + C^{6}H^{7}AzO^{2}.$$

L'éthylate de sodium et le sodium métallique réagissent sur une solution éthérée d'acétoxime : il se dépose une combinaison cristallisée en houppes renfermant 19,5 pour 100 de sodium, ce qui conduit à la formule

$$C^{6}H^{6}NaAzO^{2} + C^{4}H^{6}O^{2};$$

mais ce dérivé ne régénère pas l'acétoxime sous l'influence des acides.

Soumis simultanément à l'action du chlorure benzoïque et de l'éthylate de sodium, l'acétoxime se transforme en *benzylacétoxime* $C^{14}H^{4}(C^{6}H^{7}AzO^{2})$, en atomes

$$(CH^{3})^{2}:C:Az.OC^{7}H^{7}.$$

La réaction s'accomplit à la chaleur du bain-marie. Lorsqu'elle est terminée, on ajoute de l'eau et on épuise par l'éther; on évapore ce dernier et on distille le résidu dans un courant de vapeur d'eau; le produit distillé est repris par de l'éther. Finalement, on isole un liquide huileux, peu coloré, bouillant à 190°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Le gaz chlorhydrique paraît susceptible de s'y combiner pour former une combinaison instable; mais l'acide chlorhydrique concentré le dédouble en acétone et *chlorhydrate de benzylhydroxylamine*, $C^{14}H^{6}(AzH^{3}O)HCl$, en atomes $(H^{2}:Az.OC^{7}H^{7})HCl$:

$$C^{14}H^{6}(C^{6}H^{7}AzO^{2}) + HCl = C^{6}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{6}(AzH^{3}O^{2}).HCl,$$

sel qui cristallise en houppes soyeuses, insolubles dans l'éther, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, sublimables sans décomposition au-dessus de 200°.

Par réduction, au moyen de l'acide iodhydrique, la benzylhydroxylamine donne de l'iodure de benzyle et de l'ammoniaque (Janny).

ÉTHYLMÉTHYLACÉTOXIME.

Formules { Équiv. . . . . $C^{6}H^{9}AzO^{2} = C^{6}H^{6}(AzH^{3}O^{2})$
Atom. . . . . $C^{4}H^{9}AzO = C^{2}H^{5}(AzHO).CH^{3}$.

Se prépare comme l'acétoxime, au moyen de l'éthylméthylacétone et de l'hydroxylamine.

Liquide incolore, bouillant à 152-153°, ayant pour densité 0,9159, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Il forme avec la soude une combinaison cristallisée, tandis que l'acide chlorhydrique le détruit en régénérant de l'hydroxylamine.

MÉTHYLPSEUDOBUTYLACÉTOXIME.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{13}AzO^2$
Atom. . . . . $C^6H^{13}AzO = CH^3.C(AzOH).C(CH^3)^3$.

Obtenu par l'action de l'hydroxylamine sur la pinacoline.

Fines aiguilles incolores, fusibles à 74-75°, peu solubles dans l'eau froide, mais très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, l'essence de pétrole, l'esprit de bois, la benzine, l'acétone, le chloroforme.

C'est un corps très stable qui peut être distillé sans altération.

MÉTHYLPHÉNYLACÉTOXIME.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{16}H^9AzO^2$
Atom. . . . . . $C^8H^9AzO = CH^3.C(AzOH).C^6H^5$.

Se prépare en faisant réagir l'hydroxylamine sur l'acétophénone, en présence de l'alcool faible.

Aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 59°, à saveur brûlante, solubles dans les acides et dans les alcalis; on peut le distiller sans décomposition notable, surtout dans la vapeur d'eau. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone, la benzine, la ligroïne.

DIPHÉNYLACÉTOXIME.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{11}AzO^2$
Atom. . . . . $C^{13}H^{11}AzO = C^6H^5.C(AzOH).C^6H^5$.

Se prépare au moyen du benzophénone et de l'hydroxylamine.

Il est en aiguilles soyeuses, fusibles à 139-140°, très peu solubles dans l'eau froide, fort solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide chlorhydrique bouillant le décompose avec mise en liberté d'hydroxylamine.

Nageli a étendu à un certain nombre de corps la réaction de l'hydroxylamine sur les acétones et les aldéhydes. Le mode opératoire est très simple et toujours le même : une solution alcoolique du composé aldéhydique est additionnée de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis de soude. On abandonne le mélange à lui-même pendant une huitaine de jours, à la température ordinaire; on chasse alors l'alcool, on ajoute de l'eau et on épuise avec l'éther, qui abandonne par évaporation le corps cherché.

MÉSITYLOXIME.

Formules { Équiv. . $C^{12}H^{8}(AzH^{3}O^{2})$
{ Atom. . $C^{6}H^{8}(AzH^{3}O) = (CH^{3})^{2}:C:CH.C(AzHO).CH^{3}$.

Produit de la réaction de l'hydroxylamine sur l'oxyde de mésityle.

Liquide huileux, bouillant vers 180-190° en se décomposant partiellement, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne, le sulfure de carbone, les acides et les alcalis.

Les acides dilués le décomposent à chaud, avec mise en liberté d'hydroxylamine.

PHONOROXIME.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{12}(AzH^{3}O^{2})$
{ Atom. . . . . , . . $[(CH^{3})^{2}C:C:CH]^{2}CAzOH$.

Se prépare au moyen de l'hydroxylamine et du phorone.

Lamelles blanches, fusibles à 48°, bouillant à 218°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, le sulfure de carbone, les acides et les alcalis.

ALLYLACÉTOXIME.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{8}(AzH^{3}O^{2})$
{ Atom. . . . . $C^{6}H^{10}.AzOH$.

Ce composé, qui se prépare au moyen de l'allylacétone, est un liquide mobile, bouillant à 187°,5, aisément soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone.

Il fournit avec le brome un produit d'addition, liquide huileux, non distillable, qui répond à la formule $C^{12}H^{11}AzO^{2}.Br^{2}$.

SUBÉROXIME.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{10}(AzH^{3}O^{2})$
{ Atom. . . . . $C^{7}H^{12}.AzHO$.

Préparé au moyen du subérone et de l'hydroxylamine.

Liquide doué d'une odeur agréable, présentant les propriétés générales des acétoximes.

D'après Nageli, les alcools ne se combinent pas avec l'hydroxylamine : on obtient des résultats négatifs avec le bornéol, le menthol, l'alcool benzylique, l'éther benzylique.

Avec le chloral, la réaction est assez compliquée : il y a formation de *monochloroglyoxime*, deux atomes de chlore étant éliminés.

Ce corps, qui se présente sous forme de grandes aiguilles prismatiques, fusibles à 151°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, répond à la formule $C^4H^3ClAz^2O^4$; en atomes, CCl(AzOH).CH(AzOH). Il résulte de la combinaison d'une molécule de chloral avec deux molécules d'hydroxylamine, moins deux molécules d'acide chlorhydrique et une molécule d'eau :

$$C^4HCl^3O^2 + 2AzH^3O^2 = 2HCl + H^2O^2 + C^4H^3ClAz^2O^4.$$

PRODUITS DE CONDENSATION DE L'ACÉTONE

Les réactifs déshydratants agissent facilement sur l'acétone.

Avec la chaux, par exemple, après un contact suffisamment prolongé, on observe la formation de l'oxyde de mésityle $C^{12}H^{10}O^2$ et du phorone, $C^{18}H^{14}O^2$ (Fittig). Le zincéthyle se comporte de la même manière (Beilstein et Rieth). On arrive encore au même résultat en chauffant doucement de l'acétone avec du chlorure d'aluminium : le produit brut, noirâtre, distillé avec de la vapeur d'eau, donne 35 à 40 pour 100 d'oxyde de mésityle et ensuite du phorone que l'on sépare, par refroidissement du produit distillé, en grands cristaux fusibles à 28° (Louïse).

Ces condensations, avec élimination d'eau, se manifestent également sous l'influence des acides minéraux, comme les acides chlorhydrique et sulfurique (Kane). Mais si l'on opère à chaud, par exemple en distillant l'acétone avec de l'acide sulfurique concentré, tout l'oxygène est enlevé à l'état d'eau et l'on obtient un carbure d'hydrogène, le mésitylène.

On peut admettre que le premier produit de condensation de l'acétone est l'alcool acétonique, $C^{12}H^{12}O^4$, dont l'anhydride est l'oxyde de mésitylène :

$$2C^6H^6O^2 = C^{12}H^{12}O^4$$
$$2C^6H^6O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^2$$
$$3C^6H^6O^2 - 2H^2O^2 = C^{18}H^{14}O^2$$
$$3C^6H^6O^2 - 3H^2O^2 = C^{18}H^{12}.$$

Enfin, lorsque l'on refroidit fortement un mélange d'acide sulfurique et d'acétone, on obtient un dérivé sulfoconjugué, l'*acide mésitylsulfurique*,

$$C^6H^8S^2O^6,$$

que la potasse transforme en oxyde de mésityle.

Pour le mésitylène, voyez *Carbure d'hydrogène*, p. 435.
Pour l'alcool acétonique, voyez *Diacétonamine*.

I

OXYDE DE MÉSITYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{10}O^2$
{ Atom. . . . . $C^6H^{10}O$.

Ce corps a été découvert par Kane en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'acétone.

C'est un liquide huileux, dont l'odeur rappelle celle de la menthe poivrée et qui brûle avec une flamme très éclairante. Il est liquide, incolore, doué d'une saveur piquante, insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 23° est égale à 0,848 ; il bout à 130° (Bæyer).

Pour l'obtenir facilement, on sature l'acétone de gaz chlorhydrique et on abandonne le mélange à lui-même pendant douze à quinze jours : en le traitant alors avec précaution par la potasse alcoolique, on met en liberté l'oxyde de mésityle et le phorone, que l'on sépare ensuite par distillation fractionnée (Bæyer).

Traité par le perchlorure de phosphore, l'oxyde de mésityle donne un bichlorure $C^{12}H^{10}Cl^{2}$, huile dense, insoluble dans l'eau, que la potasse alcoolique transforme en un chlorure incolore, bouillant à 130°, à odeur térébenthineuse, ayant pour formule $C^{12}H^{9}Cl$.

Il se combine aux bisulfites alcalins, ce qui semble indiquer qu'il n'est autre chose qu'un acétone (Pawlow).

D'ailleurs, d'après Bæyer, soumis à l'action de l'amalgame de sodium, il se comporte comme l'acétone. Pour opérer cette réduction, on attaque par l'amalgame solide de sodium, en soluté alcoolique, d'oxyde de mésityle. La réaction terminée, on ajoute de l'eau à la liqueur, ce qui détermine la séparation d'une huile épaisse, incolore, possédant une odeur camphrée. Lorsqu'on le chauffe, il se dégage de l'eau, puis il distille un liquide incolore, tandis que le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 206°, point où il reste pendant quelque temps stationnaire. Le liquide qui passe à cette dernière température possède la composition d'un éther mésitique :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{2}}_{\text{Oxyde mésityle.}} \qquad \underbrace{C^{12}H^{12}O^{2}}_{\text{Alcool mésityque.}} \qquad \underbrace{C^{12}H^{10}(C^{12}H^{10}O^{2})}_{\text{Éther mésityque.}}$$

Lorsqu'on traite l'oxyde de mésityle par l'acide sulfurique concentré, puis que l'on distille, on peut séparer ensuite, par distillation fractionnée, deux carbures d'hydrogène : le premier bout à 164° et n'est autre chose que le mésitylène ; l'autre bout à 195°, répond à la formule $C^{20}H^{14}$, et est d'autant plus abondant que le contact a été prolongé pendant un temps plus long (Holtmeyer).

En même temps que l'oxyde de mésityle, dans l'action de l'acide sulfurique sur l'acétone, il se produit un corps qui a été décrit par Kane sous le nom de *dumasine*.

Heintz considère la dumasine comme identique avec l'oxyde de mésityle, et Fittig comme un isomère de ce dernier corps, par la raison qu'il est incapable de se combiner aux bisulfites alcalins. Toutefois, d'après Pinner, il y a en réalité combinaison, mais le produit formé ne donne plus d'oxyde de mésityle par les acides ou les carbonates alcalins. Il paraît se former en acide sulfoné ayant pour formule :

$$C^{12}H^{10}O^{2}S^{2}H^{2}O^{6},$$

dont le sel sodique,

$$C^{12}H^{10}O^{2}S^{2}NaHO^{6} + H^{2}O^{2},$$

soluble dans l'eau et dans l'alcool, fusible à 95°, reproduit l'oxyde de mésityle par la soude caustique.

M. Fremy a décrit sous le nom de *métacétone* un composé $C^{12}H^{10}O^{2}$ qui bout à

84° et qui prend naissance dans la distillation du sucre avec la chaux. Il donne par oxydation de l'acide propionique, tandis que l'oxyde de mésityle, dans les mêmes circonstances, fournit de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

En résumé, on voit, d'après ce qui précède, que l'histoire de l'oxyde de mésityle est encore incomplète et que ce sujet réclame de nouvelles recherches.

Toutefois, on doit considérer l'oxyde de mésityle comme le type d'une nouvelle classe d'acétones non saturés.

Ces corps non saturés sont des produits de condensation fournis par l'action des composés zinco-organiques sur les acétones, comme l'oxyde de mésityle lui-même :

$$2C^6H^6O^2 + Zn^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 = 2ZnO + C^{12}H^{10}O^2 + 2C^2H^4. \end{array} \right.$$

$$2C^6H^6O^2 + Zn^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 = 2ZnO + C^{12}H^{10}O^2 + 2C^4H^6. \end{array} \right.$$

Semblablement, l'homologue $C^{16}H^{14}O^2$ se prépare en faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure propionique et résulte, comme produit secondaire, du méthyléthylacétone, $C^8H^8O^2$:

$$2C^8H^8O^2 - H^2O^2 = C^{16}H^{14}O^2.$$

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 167-168°.

Dans la réaction du zinc-éthyle sur le chlorure butyrique, on obtient, comme produit secondaire, un liquide doué d'une odeur pénétrante, insoluble dans l'eau, bouillant à 189-191°, ayant pour formule $C^{20}H^{18}O^2$.

Enfin dans la préparation du diméthylisobutylcarbinol, on observe la production d'un corps $C^{24}H^{22}O^2$, bouillant à 217-219°, dont la formation peut être expliquée de la même manière :

$$2C^{12}H^{12}O^2 - H^2O^2 = C^{24}H^{22}O^2.$$

Tous ces homologues de l'oxyde de mésityle peuvent être considérés comme des acétones non saturés, car ils donnent avec le brome des produits d'addition, qui se décomposent facilement, avec dégagement d'acide bromhydrique (Pawlow).

II

PHORONE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ \dots\dots & C^{18}H^{14}O^2 \\ \text{Atom.} \ \dots\dots & C^9H^{14}O. \end{array} \right.$$

Le phorone se forme, en même temps que l'oxyde de mésityle, lorsque l'on traite l'acétone soit par la chaux, soit par l'acide chlorhydrique.

Laurent a donné primitivement ce nom au corps que l'on obtient dans la distillation du camphorate de chaux, mais il est douteux que le *camphorone* de Laurent soit identique au phorone dérivé de l'acétone.

En chauffant doucement de l'acétone, dans laquelle on ajoute par petites portions

du chlorure d'aluminium, il se forme une masse solide, noirâtre, surnagée, par un liquide noir.

Le produit brut, distillé dans la vapeur d'eau, fournit 35 à 40 pour 100 d'oxyde de mésityle bouillant à 128-130°, puis du phorone (195-196°), que l'on sépare par refroidissement du produit distillé (Louïse).

Le phorone cristallise en gros prismes fusibles à 28°, bouillant à 198°, ayant une odeur qui rappelle celle du géranium.

Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il ne se combine ni aux acides, ni aux alcalis.

L'acide sulfurique le dissout en prenant une coloration rouge sang. L'acide nitrique l'oxyde vivement avec production d'une matière résineuse. L'anhydrique phosphorique le déshydrate et donne un cymène, $C^{18}H^{12}$:

$$C^{18}H^{14}O^2 - H^2O^2 = C^{18}H^{12}.$$

Avec le perchlorure de phosphore, on obtient un chlorure $C^{18}H^{13}Cl$, liquide huileux, plus léger que l'eau, doué d'une odeur agréable, bouillant à 175°.

D'après Pinner, le phorone est susceptible de s'unir, quoique difficilement, avec le bisulfite de sodium pour engendrer un acide sulfoné qui cristallisse dans l'alcool bouillant en prismes incolores et brillants, solubles dans l'eau, ayant pour composition

$$C^{18}H^{14}O^2 2S^2NaHO^8 + 5Aq.$$

C'est le diisobutylacétone-disulfonate de sodium.

Soumis à l'action du permanganate de potassium, en solution neutre, le phorone engendre de l'acide oxalique, de l'acide carbonique, et surtout de l'acétone, dédoublement ayant sans doute lieu en vertu de l'équation suivante, dans laquelle figure l'acide mésoxalique, corps aisément dédoublable en acide carbonique et en acide oxalique :

$$C^{18}H^{14}O^2 + 6O^2 = 2C^6H^6O^2 + C^6H^2O^{10}$$
$$C^6H^2O^{10} + O^2 = C^2O^4 + C^4H^2O^8.$$

D'après Pinner, lorsqu'on fait réagir le cyanure de potassium sur de l'acétone saturé d'acide chlorhydrique, réaction déjà étudiée par Simpson, outre l'acide peu soluble $C^{14}H^{13}AzO^6H^2O^2$, on obtient encore un acide assez soluble dans l'eau, l'*acide mésitonique*, $C^{14}H^{12}O^6$, ainsi qu'un cyanure que l'on peut transformer en *acide phoronique*, $C^{22}H^{18}O^{10}$.

Comme dérivé de condensation de l'acétone, Lowig a signalé un produit plus carboné que les précédents, le *xylitol*, $C^{24}H^{18}O^2$, provenant sans doute de quatre molécules d'acétone :

$$4C^6H^6O^2 = 3H^2O^2 + C^{24}H^{18}O^2.$$

Ce corps, tombé dans l'oubli, a été retrouvé récemment par Pinner dans les résidus de la fabrication du phorone. D'après Pinner, qui l'appelle *xylitone*, l'acide sulfurique le résinifie et les agents d'oxydation l'attaquent avec énergie.

CHAPITRE III

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n}O^{2}$.

Le type de cette série est l'acétone ordinaire ou diméthyacétone, qui a été étudié dans le chapitre précédent. Ses homologues possèdent des propriétés analogues et présentent souvent des isomères résultant de la diversité des générateurs. C'est ainsi qu'un corps acétonique de la formule $C^{10}H^{10}O^{2}$ peut avoir trois isomères.

1° Le *diéthylacétone*, résultant de l'union de l'acide carbonique avec deux équivalents d'hydrure d'éthylène :

$$C^{2}O^{4} + 2C^{4}H^{6} - H^{2}O^{2} = C^{10}H^{10}O^{2};$$

2° Le *méthylpropylacétone*, résultant de la combinaison de l'acide carbonique avec le formène et l'hydrure de propylène :

$$C^{2}O^{4} + C^{2}H^{4} + C^{6}H^{8} - H^{2}O^{2} = C^{10}H^{10}O^{2};$$

3° Le *méthylpseudopropylacétone*, dérivant non plus de l'alcool propylique normal, auquel correspond l'hydrure de propylène, mais de l'alcool isopropylique.

Kolbe a même admis l'existence possible d'isoméries, alors que les radicaux alcooliques sont identiques sous tous les rapports, suivant la place relative des groupes dans la molécule, isoméries *de position* devant fournir par oxydation des produits différents : par exemple, l'*acétone méthylpropylique* donnera de l'acide butyrique, tandis que l'*acétone propylméthylique* fournira seulement de l'acide acétique, etc. Mais ces spéculations purement théoriques ne sont pas en accord avec l'expérience.

En effet, si l'on fait réagir le zinc-méthyle sur le chlorure de caproyle, pour effectuer la synthèse de l'acétone méthyl-amylique, on arrive exactement au même résultat en prenant pour point de départ le zinc-amyle et le chlorure d'acétyle ; de même, l'éthylméthylacétone s'obtient, soit à l'aide du zinc-méthyle et du chlorure de propionyle, soit avec le zinc-éthyle et le chlorure d'acétyle : dans les deux cas, on isole un liquide identique qui donne de l'acide acétique par le chromate de potassium et l'acide sulfurique (Popow).

ACÉTONES $C^8H^8O^2$.

I

MÉTHYLÉTHYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^8H^8O^2$
Atom. . . . . $C^4H^8O = CH^3.CO\text{-}C^2H^5$.

Syn. : *Méthyléthylkétone — Méthylpropionyle — Acétone méthylpropylique.*

Ce corps s'obtient dans plusieurs circonstances :

Par l'oxydation de l'alcool butylique secondaire;

En petite quantité dans la préparation en grand de l'acétone ordinaire;

Lorsqu'on fait réagir le zinc-méthyle sur le chlorure propionique (Popow), ou encore le zinc-éthyle sur le chlorure acétique (Freund) :

$$C^2H^3Zn + C^6H^5ClO^2 = ZnCl + C^8H^8O^2$$
$$C^4H^5Zn + C^4H^3ClO^2 = ZnCl + C^8H^8O^2.$$

Par l'action du zinc-sodium sur deux molécules d'iodure d'éthyle et une molécule d'anhydride acétique (Saytzew);

Dans la distillation de l'acétate de chaux brut, ou mieux d'un mélange d'acétate et de butyrate de chaux (Grimm);

Lorsqu'on décompose par la chaleur l'acide monométhylacétylacétique (Ceresole) :

$$C^{10}H^8O^6 = C^2O^4 + C^8H^8O^2.$$

En faisant bouillir avec de la potasse ou de l'acide sulfurique le méthylacétylacétate d'éthyle (Frankland et Duppa), éther méthylacétonique qui se dédouble dans ces conditions en acide carbonique, alcool et méthylacétone :

$$C^{14}H^{12}O^6 + H^2O^2 = C^2O^4 + C^4H^6O^2 + C^8H^8O^2.$$

C'est ce dernier procédé qui est le plus avantageux : il suffit de faire bouillir 100 p. de cet éther avec 25 p. d'acide sulfurique à 20 pour 100 (Böcking).

L'acétone méthyléthylique est un liquide éthéré, bouillant à 77°,5-78°, sous la pression de 0,738 (Frankland), à 79°,8-81° (Popow), à 81° (Duppa); son poids spécifique est de 0,824 à zéro (Popow), de 0,8125 à 13° (Fr. et D), de 0,8063 à 15°,3 (Grimm).

Il se combine avec le bisulfite de sodium et fournit par oxydation, avec l'acide chromique, de l'acide acétique seulement (Popow).

Traité par le perchlorure de phosphore, d'après la méthode de Friedel, il fournit un chlorure de butylène, $C^8H^8Cl^2$, bouillant à 95-97° :

$$C^8H^8O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^8H^8Cl^2.$$

Ce corps, qui est insoluble dans l'eau, se dédouble néanmoins en acide chlorhy-

drique et acétone lorsqu'on le chauffe avec ce liquide. La potasse alcoolique le convertit en chlorobutylène, C^8H^7Cl, bouillant à 55°; ce dérivé perd sous pression une molécule d'acide chlorhydrique sous l'influence de la potasse caustique, pour engendrer un crotonylène, C^8H^6, bouillant à 18° et jouissant de propriétés acétyléniques (Bruylants) :

$$C^8H^8Cl^2 - 2HCl = C^8H^6.$$

Le sodium réagit, en solution benzénique, sur le méthyléthylacétone, préparé en soumettant à la distillation un mélange équimoléculaire d'acétate et de propionate de calcium. Le produit de la réaction, après élimination de la benzine, distille entre 140 et 310°; on le déshydrate sur du carbonate de potassium et on le soumet à la distillation fractionnée.

La portion qui bout à 163-165°, sous la pression de 0,74, possède une odeur camphrée, une densité de 0,8547 à 15°,4 et répond à la formule $C^{16}H^{14}O^2$. Ce corps, qui est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, se combine directement au brome pour former une huile épaisse, peu stable. Il a donc la composition et les propriétés de l'homologue supérieur de l'oxyde de mésityle, que Pawlow a préparé en faisant réagir le chlorure de propionyle sur le zinc méthyle.

La fraction qui passe à 200-205° se prend, dans un mélange réfrigérant, en une masse cristalline qui, après purification, présente la composition $C^{16}H^{18}O^4$; ce corps fond à 28-29°, bout à 201-205° ; son odeur est camphrée ; il est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Enfin, le liquide oléagineux, qui passe de 248 à 253°, est également doué d'une odeur camphrée, mais il ne se concrète pas par le refroidissement. Il paraît avoir pour formule $C^{24}H^{20}O^2$.

Il résulte de ce qui précède que le sodium réagit sur le méthyléthylacétone de la même manière que sur l'acétone : par condensation et déshydratation, on obtient des composés analogues à l'oxyde de mésityle et au phorone :

$$2C^8H^8O^2 - H^2O^2 = C^{16}H^{14}O^2$$
$$3C^8H^8O^2 - 2H^2O^2 = C^{24}H^{20}O^2.$$

En même temps, l'hydrogène transforme une partie de méthylacétone dans la pinacone correspondante (Schramm)[1].

Le méthyléthylacétone fournit plusieurs autres dérivés, notamment un corps hexabromé et un dérivé nitrosé.

Méthyléthylacétone hexabromé.

Formules { Équiv. . . . . . $C^8H^2Br^6O^2$
{ Atom. . . . . . $C^4H^2Br^6O = CBr^3.CO.CH^2.CBr^3$.

En faisant réagir l'acide hypobromeux sur l'éthylène bibromé, Demole a obtenu,

1. Action du sodium sur le méthyléthylacétone. Soc. ch., t. XLI, 357.

contre toute attente, un produit d'addition hexabromé qu'il considère comme un dérivé par substitution de l'acétone méthyléthylique.

Il est en gros cristaux, fusibles à 89-90°, qui ne peuvent être distillés sans décomposition, car ils se décomposent au-dessus de 100°.

Il est à peine soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid, assez dans l'alcool concentré et bouillant, dans l'éther, ainsi que dans les alcools méthylique et amylique bouillants. Sa densité à zéro est égale à 2,88.

Lorsque l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans sa dissolution alcoolique bouillante, en présence de l'amalgame de sodium, il y a réduction et formation d'acétone méthyléthylique, bouillant à 79-81°.

Au contact de l'acide nitrique fumant, le brome disparaît, il se dégage de l'acide carbonique et on obtient finalement de l'acide malonique (Demole).

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$2C^4H^2Br^2 + 3BrHO^2 = C^8H^2Br^6O^2 + HBr + 2H^2O^2.$$

Nitrosométhyléthylacétone.

Formules { Équiv. . . . $C^8H^7(AzO^2)O^2$
{ Atom. . . . $C^4H^7(AzO)O = CH^3.CO.CH(AzO).CH^3$.

Lorsque l'on traite par l'acide azoteux l'éther méthylacétoacétique,

$$C^4H^4[C^2H^2(C^8H^6O^6)],$$

préparé par l'action de l'éther méthyliodhydrique sur le sodium acéto-acétate d'éthyle, on obtient trois produits différents, suivant les conditions de l'expérience :

1° Le *nitrosométhyéthylacétone*, $C^8H^7(AzO^2)O^2$, lorsqu'on opère en présence d'un excès de potasse ;

2° L'*éther nitrosopropionique*, $C^4H^4[C^5H^3(AzO^2)O^4]$, lorsqu'on dissout le méthylacéto-acétate d'éthyle dans une molécule de potasse alcoolique et que l'on étend d'eau, avant de faire réagir l'acide azoteux ;

3° L'*acide nitrosopropionique*, $C^6H^5(AzO^2)O^4$, en laissant digérer pendant quelques jours, avec un excès d'alcali, le produit de la réaction précédente (Meyer et Zublin).

Pour obtenir l'acétone nitrosé, il faut opérer avec beaucoup de précautions sur des solutions très étendues, par exemple avec 5 grammes d'éther pour 4 à 500 centimètres cubes de solution potassique. La réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^4H^4[C^2H^2(C^8H^6O^6)] + AzO^4H = C^2O^4 + C^4H^6O^2 + C^2H^2[C^6H^5(AzO^2)O^2].$$

Le nitrosométhyléthylacétone se forme directement lorsqu'on traite l'acide monométhylacétylacétique par l'acide nitreux (Ceresole).

Le nitrosométhyéthylacétone est assez soluble dans l'eau, au sein de laquelle il cristallise en lamelles nacrées ; il se dissout bien dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, dernier dissolvant qui l'abandonne en prismes incolores, à saveur sucrée, fusibles à 74° et se concrétant immédiatement par le refroidissement.

Il est très stable, car il distille à 185-186°, sans éprouver d'altération; sa densité de vapeur, prise à 207°,5, a été trouvée égale à 3,31, chiffre qui se confond avec celui qu'indique la théorie.

Il possède une réaction acide et se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune. Il se comporte d'ailleurs vis-à-vis des réactifs à la manière de l'éther nitroso-acéto-acétique.

Par une oxydation modérée, il ne fixe pas d'oxygène pour se transformer en acétone nitré, comme on pouvait s'y attendre. En effet, sa solution alcaline, traitée à froid par un soluté de ferrocyanure de potassium, se décompose entièrement en acide acétique et azoteux, d'après l'équation suivante :

$$C^8H^7(AzO^2)O^2 + H^2O^2 + 3O^2 = 2C^4H^4O^4 + AzO^4H.$$

On ne réussit pas mieux avec le permanganate de potassium.

A 140°, avec l'acide chlorhydrique étendu, il y a simplement formation d'acide acétique et d'ammoniaque :

$$C^8H^7(AzO^2)O^2 + 2H^2C^2 = 2C^4H^4O^4 + AzH^3.$$

Avec le brome, il donne un corps cristallisable, d'un jaune orangé, très peu stable, perdant lentement son brome à la température ordinaire.

Par réduction, il paraît susceptible de former l'amido-acétone correspondant,

$$C^8H^7(AzH^2)O^2.$$

A cet effet, on l'attaque par l'étain et l'acide chlorhydrique, on élimine l'étain et on précipite le soluté par le carbonate de soude, ou l'on agite la liqueur, rendue alcaline, avec de l'éther.

La base, ainsi préparée, peut être sublimée en longues aiguilles, fusibles vers 80°, bouillant à 189°. Elle est soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne à l'état cristallisé. Dissoute dans une lessive de soude, elle est précipitée de ce soluté par l'acide carbonique (Gutknech).

Elle possède une grande tendance à perdre une molécule d'eau pour se transformer en une base non oxygénée, C^8H^7Az.

Traitée par l'acide chlorhydrique et le chlorure platinique, elle donne un sel double,

$$C^8H^7(AzO^2)O^2.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

qui cristallise en belles aiguilles d'un jaune d'or, mais qui est peu stable, car il se convertit par l'action de la chaleur, ou même par évaporation dans le vide, sous la cloche sulfurique, en sel de la base non oxygénée,

$$C^8H^7Az.HCl.PtCl^2.$$

II

BUTYRAL.

Formules { Équiv. . . . . $C^8H^8O^2$
{ Atom. . . . . C^4H^8O.

Ce composé, qui a la même composition que l'aldéhyde butylique et l'acétone méthyléthylique, a été obtenu par Chancel, en même temps que le butyrone, dans la distillation sèche d'une grande quantité de butyrate de calcium.

C'est un liquide incolore, limpide, très mobile, à saveur brûlante, d'une odeur vive et pénétrante; sa densité à 22° est égale à 0,821; il bout à 95°.

Il dissout une petite quantité d'eau, tandis qu'il est à son tour légèrement soluble dans ce liquide, auquel il communique son odeur; l'alcool, l'esprit de bois, l'éther le dissolvent en toute proportion. Il est très inflammable, brûle avec une flamme éclairante, bordée de bleu; il s'enflamme au contact de l'acide chromique cristallisé, avec une sorte d'explosion. Il ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique et d'éther.

Au contact de l'oxygène et surtout du noir de platine, il devient acide et dégage l'odeur de l'acide butyrique. Chauffé au contact de l'eau avec de l'oxyde d'argent, il donne un sel organique en dissolution, sans dégagement de gaz. La dissolution aqueuse saturée, additionnée d'ammoniaque et ensuite de nitrate d'argent, donne à chaud un miroir métallique.

L'acide sulfurique concentré le dissout en formant un soluté rouge, duquel on peut extraire par le carbonate barytique du butyrate de baryum.

Il se combine avec les bisulfites alcalins, excepté avec celui d'ammoniaque.

Le perchlorure de phosphore réagit sur lui avec vivacité et le transforme en un liquide huileux qui, après lavage à l'eau et au carbonate de potasse, puis séché et rectifié, bout un peu au-dessus de 100° et possède la composition d'un butylène chloré, C^8H^7Cl.

On a encore décrit :

1° Un *butyral monochloré*, $C^8H^7ClO^2$, que l'on obtient au moyen d'un courant de chlore sec à la lumière diffuse. Le mélange s'échauffe, se colore en rouge; lorsque l'absorption cesse, on enlève le chlore par un courant d'acide carbonique sec, puis on rectifie.

Liquide incolore, limpide, d'une odeur vive et irritante, plus lourd que l'eau, bouillant à 141°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

2° Un *butyral bichloré*, $C^8H^6Cl^2O^2$, qui se prépare comme le précédent, mais sous l'influence de la radiation solaire et en arrêtant à temps l'expérience.

Liquide huileux, bouillant vers 200°.

3° Un *butyral tétrachloré*, $C^8H^4Cl^4O^2$, qui se prépare comme le précédent, mais en épuisant l'action du chlore. A une lumière solaire vive, le dégagement d'hydrogène se prolonge pendant plusieurs jours, surtout sous l'influence d'une légère chaleur.

Liquide visqueux, très dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, ne pouvant être distillé sans décomposition.

Par l'ensemble de ses caractères et de ses réactions, notamment celle du perchlorure de phosphore, le butyral se rapproche de l'acétone méthyléthylpropylique; peut-être n'est-il autre chose que ce corps à l'état impur.

ACÉTONES $C^{10}H^{10}O^2$.

La théorie fait prévoir l'existence de plusieurs isomères répondant à cette formule, tels que les suivants :

1° Un *acétone méthylpropylique,* résultant de l'union d'un résidu carbonique avec le formène et l'hydrure de propylène :

$$C^2H^4 + C^6H^8 + C^2O^4 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^2.$$

2° Un corps analogue, mais dans lequel entre un résidu isopropylique, l'*acétone méthylisopropylique.*

3° Un *acétone diéthyéthylique :*

$$2C^4H^6 + C^2O^4 - H^2O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^2.$$

De fait, on connait actuellement trois isomères répondant à la formule $C^{10}H^{10}O^2$, mais l'étude de ces corps est encore incomplète.

I

MÉTHYLPROPYLACÉTONE.

Syn. : *Méthylbutyryle.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{10}H^{10}O^2$
{ Atom. . . . . $C^5H^{10}O = CH^3.CO.C^3H^7$.

Ce corps a été obtenu synthétiquement, dès l'année 1865, par Butlerow, en faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure de butyryle :

$$C^2H^3Zn + C^8H^7ClO^2 = ZnCl + C^{10}H^{10}O^2.$$

Il prend encore naissance :

Lorsqu'on oxyde par l'acide chromique l'alcool hexylique (Lieben, Zeisel).

Dans l'oxydation du méthylpropylcarbinol (Wurtz).

Lorsqu'on fait bouillir avec de la potasse l'éther éthylacétylacétique (Frankland et Duppa) :

$$C^4H^4[C^4H^4(C^8H^6O^6)] + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2O^4 + C^{10}H^{10}O^2.$$

En distillant un mélange de butyrate et d'acétate de calcium (Friedel).

C'est un liquide incolore, bouillant à 99-101° (Grimm), à 105° (Wagner et

Saytzeff), ayant pour densité 0,828 à zéro (W. et S.), 0,8132 à 13° (Fr. et D.), 0,8078 à 18°,5 (Grimm). Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Versé dans une fiole renfermant de l'eau et de dimension telle qu'il n'y forme qu'une couche de 1 centimètre environ d'épaisseur, il est attaqué par le sodium, ajouté par petits fragments; en continuant suffisamment ce traitement et en laissant digérer le mélange avec du bisulfite de soude, on obtient finalement à la distillation un corps qui passe à 120-123° et qui n'est autre chose que l'alcool correspondant, le méthylpropylcarbinol (Friedel) :

$$C^{10}H^{10}O^2 + H^2 = C^{10}H^{12}O^2.$$

A l'oxydation, il fournit simultanément les acides acétique et propionique (Hercz) :

$$C^{10}H^{10}O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^6H^6O^4.$$

Il se combine avec les bisulfites alcalins, notamment au bisulfite de soude, avec lequel il donne un corps cristallisé, ayant pour formule

$$H^{10}C^{10}O^2S^2NaHO^6 + 3Aq.$$

Avec le perchlorure de phosphore, il donne un chlorure, $C^{10}H^{10}Cl^2$, que la potasse alcoolique transforme en chloramylène $C^{10}H^9Cl$; ce dernier est un liquide éthéré, mobile, bouillant à 95-97°, ayant pour densité 0,872 à la température de 5° ; il est par conséquent isomérique avec celui qui dérive de l'aldéhyde valérique, lequel bout à 87°.

Le dérivé chloré $C^{10}H^9Cl$, soumis à son tour, en tubes scellés, à l'action de la potasse alcoolique, fournit un carbure acétylénique, $C^{10}H^8$, doué d'une odeur alliacée, bouillant à 48-49°, donnant avec le brome un dibromure à odeur camphrée qui bout à 190°, ainsi qu'un tétrabromure bouillant à 275°, encore liquide à —15°.

Avec le chlorobromure de phosphore, $PhCl^3Br^2$, le méthylpropylacétone engendre un dibromure ayant pour formule $C^{10}H^{10}Br^2$.

Généralisant les réactions qui précèdent, Bruylants est arrivé à cette conclusion, conforme à celle de Friedel, que les *acétones méthylés* conduisent à des carbures acétyléniques.

Chauffé à 180° avec de l'acide chlorhydrique étendu, l'éther éthylacétylacétique chloré se décompose en acide carbonique, alcool et méthylpropylacétone chloré, $C^{10}H^9ClO^2$ (Conrad) :

$$C^4H^4[C^4H^3Cl(C^8H^6O^6)] + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2O^4 + C^4H^3Cl(C^6H^6O^2).$$

Le *nitrosométhylpropacétone*, $C^{10}H^9(AzO^2)O^2$, en atomes

$$CH^3.CO.CH(AzO).CH^2.CH^3,$$

se prépare de la même manière que le nitrosométhylacétone, en prenant pour point de départ l'éther éthylacétylacétique (Meyer et Zublin).

Il est sous forme de cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, fusibles à 55°, bouillant à 180-187°, mais en se

décomposant partiellement. Il se dissout aisément dans les solutés alcalins, auxquels il communique une belle couleur jaune.

II

MÉTHYLISOPROPYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{10}H^{10}O^2$
{ Atom. . . . . $C^5H^{10}O = CH^3.CO.CH(CH^3)^2$.

Il se forme :

1° Dans la distillation d'un mélange d'acétate et d'isobutyrate de calcium (Münch) :

$$C^4H^3CaO^4 + C^8H^7CaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{10}H^{10}O^2.$$

2° En chauffant avec une lessive de soude l'éther diéthyléthylacétique (Frankland et Duppa).

3° En soumettant à la distillation sèche l'acide diméthylacétylacétique (Ceresole) :

$$C^{12}H^{10}O^6 = C^2O^4 + C^{10}H^{10}O^2.$$

4° En attaquant par l'acide sulfurique l'isopropylacétylène $C^{10}H^8$; en atomes,

$$C^5H^8 = (CH^3)^2.CH.C:CH ;$$

l'acide ayant une densité égale à 1,64 (Flawitzky, Krylow).

5° En réduisant l'acide mono ou dinitrocaprique par le zinc et l'acide chlorhydrique (Kachler).

C'est un liquide bouillant à 93-95°, ayant pour densité 0,822 à zéro, 0,8045 à 19° (Wyschnegradsky), 0,8099 à 13° (Frankland et Duppa), 0,815 à 15° (Münch).

Il se combine au bisulfite de soude. Traité par le mélange chromique, il donne de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

Dans la distillation de l'acétate de chaux brut, Fittig a isolé un corps analogue, bouillant à 90-95° ; à cela près qu'il ne paraît pas susceptible de s'unir aux bisulfites alcalins.

Sous le nom de *butylacétone monochloré*, $C^{10}H^9ClO^2$, en atomes

$$CH^2Cl.CO.CH(CH^3)^2,$$

Étard a décrit un composé qui se prépare en attaquant par l'acide chlorochromique l'hydrure d'amyle et le chlorure d'amyle inactif. On maintient le chlorure en excès, on refroidit le mélange pour modérer la réaction et on précipite par l'eau un liquide huileux que l'on soumet à la distillation, de manière à séparer ce qui passe à partir de 120°.

C'est un liquide ambré, mobile, aromatique, dont les vapeurs irritent fortement les yeux. Il commence à bouillir vers 120°, mais la température s'élève rapidement, par suite d'une décomposition partielle. Il est soluble dans l'eau et les alcalis, réduit le nitrate d'argent, mais ne paraît pas capable de s'unir aux bisulfites alcalins.

III

DIÉTHYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{10}H^{10}O^2$
Atom. . . . . $C^5H^{10}O = C^2H^5.CO.C^2H^5$.

Syn. : *Propione.*

Ce composé, qui est l'acétone normal de l'acide propionique, prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Dans l'oxydation du diéthylcarbinol (Wagner et Saytzew);

2° Dans la distillation sèche du propionate de baryum (Morley);

3° Par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de propionyle (Freund) :

$$C^4H^5Zn + C^6H^5ClO^2 = ZnCl + C^{10}H^{10}O^2;$$

4° Dans la réaction de l'oxyde de carbone sur le sodium-éthyle (Wanklyn);

5° Lorsqu'on oxyde l'acide diéthyloxalique par l'acide chromique (Chapmann, Smith), ou que l'on attaque l'éther de cet acide par l'acide chlorhydrique concentré à une température de 150° (Geuther, Wackenroder) :

$$C^{12}H^{12}O^6 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{10}C^{10}O^2;$$

liquide bouillant à 101° (W. et S.), ayant pour densité 0,829 à zéro et 0,815 à 17°,5, soluble dans 24 p. d'eau.

Il se combine difficilement au bisulfite de soude (Popow); d'après Schmidt, cette combinaison n'existe pas.

D'après Schramm[1], le propione que l'on obtient dans la distillation sèche d'un mélange équimoléculaire d'acétate et de propionate de calcium se combine avec une solution concentrée de bisulfite de soude, quoique plus difficilement que les acétones méthyliques. Le composé, qui cristallise en aiguilles étoilées, répond à la formule :

$$C^{10}H^{10}O^2.S^2HNaO^6.$$

Oxydé par l'acide chromique, il fournit simultanément de l'acide acétique et de l'acide propionique.

En somme, le propione est isomérique:

Avec deux aldéhydes, le *valéral*, qui bout à la même température que lui, et l'*aldéhyde valérique normal*, dérivé de l'acide valérique normal;

Avec deux acétones, le *méthylisopropylacétone*, qui bout à 93°,5-95°, et le *méthylpropylacétone*, qui bout, comme lui, à 101°.

1. Sur le propione et le propiopinacone, Soc. ch., t. XLI, 359.

ACÉTONES $C^{12}H^{12}O^2$

I

MÉTHYLBUTYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{12}O^2$
{ Atome. . . . . $C^6H^{12}O = CH^3.CO(CH^2)^3.CH^3$.

Syn. : *Aldéhyde hexylique-β*.

Il se forme :

1° Par l'oxydation régulière du méthylbutylcarbinol ou alcool hexylique-β (Erlenmeyer et Wanklyn, Schorlemmer) ;

2° Dans la distillation du butyrate de chaux (Friedel).

Pour le préparer, on chauffe dans une cornue tubulée du bichromate de potassium avec de l'acide sulfurique concentré et l'on ajoute par petites portions de l'alcool hexylique-β. Il passe dans le récipient un produit d'une odeur pénétrante que l'on distille de nouveau sur du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu, puis que l'on agite avec une dissolution aqueuse de potasse et que l'on dessèche sur du carbonate de potassium.

Le métylbutylacétone est un liquide à odeur aromatique et persistante, bouillant à 127° sous la pression de 0,7612, ayant pour densité 0,8298 à zéro et 0,7846 à 50°, ce qui donne pour le coefficient de dilatation 0,0576 entre zéro et 50°.

Il forme avec le bisulfite de soude un composé solide, qui reproduit son générateur lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau. Il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal et ne possède qu'une faible tendance à absorber l'oxygène de l'air.

Soumis à l'oxydation, il n'engendre pas d'acide caproïque, mais il se dédouble en acide carbonique, eau et acide butyrique :

$$C^{12}H^{12}O^2 + 6O^2 = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^8H^8O^4.$$

D'ailleurs, le méthylbutylcarbinol se comporte exactement de la même manière par oxydation, ce qui prouve que le méthylbutylacétone en dérive directement par déshydrogénation.

II

MÉTHYLISOBUTYLACÉTONE.

Syn. : *Isopropacétone*.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{12}H^{12}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^6H^{12}O = CH^3.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$.

Il a été obtenu par Frankland et Duppa en chauffant à l'ébullition, avec de l'eau de baryte, l'éther isopropylacétylacétique (isopropacétone-carbonate d'éthyle) :

$$C^4H^4[C^6H^6(C^8H^6O^6)] + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2O^4 + C^6H^6(C^4H^6O^2).$$

Le méthylisobutylacétone est un liquide incolore, limpide, mobile, doué d'une odeur fortement camphrée et d'une saveur brûlante. Il est très peu soluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Il bout à 114°, sous la pression de 0,7584 ; sa densité est égale à 0,81892 à zéro ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,48 (théorie 3,455).

Il ne réduit pas le nitrate d'argent, même à l'ébullition. Ajouté à une solution concentrée de bisulfite de sodium, il se concrète en beaux cristaux, brillants, parfaitement blancs (Frankland et Duppa).

En distillant un mélange d'acétate de sodium et d'isovalérianate de potassium, Williamson a isolé un corps de la formule $C^{12}H^{12}O^2$, bouillant à 120°, probablement identique avec l'isopropacétone de Frankland et Duppa.

III

MÉTHYLPSEUDOBUTYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{12}O^2$
{ Atom. . . . . $C^6H^{12}O = CH^3.CO.C(CH^3)^3$.

Syn. : *Pinacoline.*

Ce composé, qui a été considéré comme l'anhydride de la pinacone, ne prend cependant pas naissance lorsqu'on chauffe simplement la pinacone. Il se forme dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on chauffe une dissolution d'hydrate de pinacone dans de l'acide sulfurique étendu ; le mélange se trouble et se recouvre d'une couche huileuse que l'on peut distiller avec de la vapeur d'eau (Fittig) ;

2° En faisant réagir le chlore sur l'hydrate fondu ; ce dernier ne se solidifie plus par le refroidissement et fournit, lorsqu'on le chauffe plus fort, de la pinacoline mélangée à une petite quantité de produits chlorés, difficiles à séparer (Fittig) ;

3° Lorsqu'on traite à froid la pinacone par l'acide chlorhydrique gazeux et que l'on soumet les produits chlorés, ainsi formés, à l'action de la potasse. On arrive au même résultat au moyen de l'acide acétique cristallisable et sous l'influence de la chaleur (Friedel) ;

4° Dans la réaction du zinc-méthyle sur le chlorure acétique triméthylé (Butlerow) :

$$C^4(C^2H^3)^3ClO^2 + C^2H^3Zn = ZnCl + C^{12}H^{12}O^2 ;$$

5° Dans la distillation sèche de l'isobutyrate de calcium (Barbaglia, Gucci).

Le mode de préparation le plus avantageux consiste à chauffer l'hydrate de pinacoline avec de l'acide sulfurique étendu, bien qu'il se produise toujours dans cette réaction des carbures d'hydrogène qu'il faut séparer par distillation fractionnée.

La pinacoline est un liquide incolore, limpide, mobile, doué d'une odeur agréable de menthe. Elle bout à 105° (Fittig), à 106° (Friedel et Silva) ; sa densité est de 0,8 à 16° (Fittig), de 0,8273 à zéro et de 0,8 à 25°. A peine soluble dans l'eau, elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Elle passe à la

distillation avec la vapeur d'eau, mais elle n'est pas susceptible de s'y combiner pour reproduire son générateur.

Soumise à l'oxydation, elle fournit de l'acide triméthylacétique (acide pivalique).

Le chlore la change par substitution en un dérivé dichloré qui a pour formule

$$C^{12}H^{10}Cl^2O^2.$$

La *Dichloropinacoline* cristallise en longues aiguilles incolores, douées d'une odeur très forte, excitant le larmoiement, à la manière de l'acétone dichloré.

Elle fond à 51° en un liquide limpide qui bout à 178°. Elle est à peine soluble dans l'eau froide : à chaud, ce liquide en prend une petite quantité qu'il abandonne par le refroidissement. Elle donne avec l'alcool et l'éther des solutés qui ne sont pas attaqués par la potasse concentrée, même à l'ébullition.

La pinacoline se comporte vis-à-vis de l'acide nitrique concentré et du mélange nitro-sulfurique comme l'hydrate de pinacone : elle fournit des dérivés nitrés, huileux, incristallisables.

Elle ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

Traitée par l'hydrogène naissant, elle se transforme en *alcool pinacolique :*

$$C^{12}H^{12}O^2 + H^2 = C^{12}H^{14}O^2;$$

en atomes,

$$C^6H^{14}O^2 = (CH^3)^2 : CH.C(OH) : (CH^3)^2.$$

Avec le perchlorure de phosphore, on obtient plusieurs dérivés chlorés, notamment un chlorure $C^{12}H^{12}Cl^2$, qui se présente en petits cristaux dendritiques, facilement sublimables, appartenant au système cubique, fusibles à 158° (Friedel et Silva).

Soumise à l'action du dichromate de potassium et de l'acide sulfurique, elle dégage de l'acide carbonique et se transforme facilement en un acide solide, isomérique avec l'acide valérianique, donnant avec les bases des sels cristallisés. Cet acide, qui fond à 30° et bout à 163°, n'est autre chose que l'acide triméthylacétique de Butlerow.

IV

ÉTHYLPROPYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{12}O^2$
Atom. . . . . $C^6H^{12}O = C^2H^5.CO.C^3H^7$.

Syn. : *Éthyle-butyryle.*

Ce corps a été préparé synthétiquement par Popow en faisant réagir le chlorure de butyryle sur le zinc-éthyle :

$$C^4H^5Zn + C^8H^7ClO^2 = ZnCl + C^{12}H^{12}O^2.$$

On l'obtient également :

Lorsque l'on soumet à la distillation un mélange de butyrate et de propionate de calcium (Wölker).

Dans la distillation sèche du butyrate de calcium (Friedel).

Pour le préparer, on distille deux kilogrammes de butyrate calcique, par portions de 150 grammes, ce qui fournit 600 grammes d'un liquide que l'on soumet à la distillation fractionnée. On obtient ainsi :

1° Une petite quantité de butyral ;
2° Du métylbutyryle ;
3° 80 grammes environ d'éthylpropylacétone;
4° Une notable quantité de butyrone.

L'éthylpropylacétone est un liquide limpide, très réfringent, d'une odeur éthérée très prononcée, ayant pour densité 0.833 a zéro et seulement 0,813 à 21°,8. Il bout à 122-124°.

Lorsqu'on l'étale en couche mince dans une fiole, au-dessus d'un peu d'eau, puis que l'on ajoute par petits fragments du sodium, les globules métalliques pénètrent jusqu'à la couche d'eau, remontent à travers l'acétone pour retomber ensuite, poursuivant ainsi leur course sinueuse en dégageant de l'hydrogène qui se fixe en partie sur l'acétone ; celle-ci perd peu à peu son odeur et se transforme en un liquide jaune orangé, que l'on purifie par distillation fractionnée; ce qui passe vers 134-135° est *l'alcool isohexylique* ou *étylpropylcarbinol*, $C^{12}H^{14}O^2$, en atomes

$$C^3H^7.CH.OH.C^2H^5,$$

liquide incolore, mobile, doué d'une odeur agréable, d'une saveur brûlante, ayant pour densité 0,83433 à zéro (Œchsner). Par oxydation, il repasse à l'état d'éthylpropylacétone, accompagné d'acide propionique (Wölkel).

La formation de cet alcool secondaire est accompagné de celle d'une pinacone à odeur camphrée, bouillant à 254°, résultant de l'union de 2 molécules d'éthylpropylacétone avec une molécule d'hydrogène :

$$2C^{12}H^{12}O^2 + H^2 = C^{24}H^{26}O^4.$$

Cette pinacone, soumise à l'action de l'acide sulfurique étendu, puis concentré, paraît susceptible de perdre successivement une et deux molécules d'eau pour engendrer une pinacoline et un carbure d'hydrogène (Œchsner) :

$$C^{24}H^{26}O^4 - H^2O^2 = C^{24}H^{24}O^2$$
$$C^{24}H^{24}O^4 - H^2O^2 = C^{24}H^{22}.$$

V

ÉTHYLISOPROPYLACÉTONE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \dots\dots\dots & C^{12}H^{12}O^2 \\ \text{Atom.} \dots\dots\dots & C^6H^{12}O = C^2H^5.CO.CH(CH^3)^2. \end{cases}$$

Obtenu synthétiquement par Paulow au moyen du zinc-éthyle et du chlorure butyrique :

$$\left.\begin{matrix} CH^4 \\ CH^4 \end{matrix}\right\} Zn^2 + 2C^8H^7ClO^2 = 2ZnCl + 2C^{12}H^{12}O^2;$$

liquide bouillant à 117-119°, ayant pour densité 0,825 à zéro.

Il n'a pu être combiné aux bisulfites alcalins. L'acide chromique le transforme en acétone ordinaire et en acide propionique.

Un dérivé monochloré, $C^{12}H^{11}ClO^2$, se forme lorsqu'on attaque l'hydrure d'hexylène normal par l'acide chlorochromique. C'est un liquide huileux, bouillant à 145-150°, réduisant la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

On peut rapprocher de ce corps les deux dérivés mésityléniques,

$$C^{12}H^{10}Br^2O^2 \text{ et } C^{12}H^{11}IO^2.$$

ACÉTONES $C^{14}H^{14}O^2$

I

MÉTHYLAMYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{14}O^2$
Atom. . . . . $C^7H^{14}O = CH^3.CO.(CH^2)^4.CH^3.$

Obtenu par Schorlemmer en oxydant le méthylamylcarbinol.

Liquide bouillant à 150-152°, susceptible de s'unir avec les bisulfites alcalins, donnant par l'acide chromique de l'acide acétique et de l'acide valérianique :

$$C^{14}H^{14}O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^{10}H^{10}O^4.$$

II

MÉTHYLISOAMYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{10}H^{14}O^2$
Atom. . . . . $C^7H^{14}O = CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2.$

Il a été préparé synthétiquement par Paulow, dès l'année 1865, soit en faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure de caproyle, soit en attaquant le chlorure d'acétyle par le zinc-amyle.

Il se forme en outre :

Dans la distillation d'un mélange d'acétate et d'isobutyrate de calcium (Schmidt);

Lorsqu'on soumet à l'oxydation le méthylisoamylcarbinol (Grimshaw);

En chauffant avec de l'eau de baryte l'éther isobutylacétylacétique (Mixter).

Pour le purifier, on y ajoute une solution concentrée de bisulfite de soude, ce qui fournit une masse cristalline, composée de petites écailles que l'on exprime entre des feuilles de papier buvard et que l'on décompose par le carbonate de potassium. L'acétone, mis en liberté, est desséché sur du carbonate de potassium fondu (Paulow).

C'est un liquide incolore, bouillant à 144°, ayant pour densité 0,8285 à zéro, 0,8175 à 17°,5 (Rohn), 0,815 à 20° (Schmidt).

A l'oxydation, il donne de l'acide acétique et de l'acide isovalérianique.

III

MÉTHYLPSEUDOAMYLACÉTONE.

Formule { Équiv. . . . . . $C^{14}H^{14}O^2$
{ Atom. . . . . . $C^7H^{14}O = CH^3.CO.CH^2.C(CH^3)^3$.

Obtenu par Butlerow dans l'oxydation de l'isodibutol.

Liquide bouillant à 125-130°, qui ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

L'acide chromique le change en acide acétique et acide triméthylacétique.

IV

MÉTHYLAMYLACÉTONE SECONDAIRE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{14}O^2$
{ Atom. . . . . $C^7H^{14}O$.

Ce corps a été préparé par Frankland et Duppa en faisant bouillir avec de l'eau de baryte l'éther diéthyléthylacétique.

Il bout à 138-139° ; sa densité à 22° est égale à 0,8171.

Il se combine avec le bisulfite de soude pour former un composé huileux.

V

MÉTHYLAMYLPINACOLINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{14}H^{14}O^2$
{ Atom. . . . . . $C^7H^{14}O = CH^3.CO.C(C^2H^5)(CH^3)^2$.

Obtenu par Wyschnegradsky en faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure de l'acide diméthyléthylacétique.

Il bout à 132° ; sa densité à 210 est égale à 0,825.

Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acide acétique et de l'acide diméthyléthylacétique.

VI

ÉTHYLPSEUDOBUTYLPINACOLINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{14}O^{2}$
Atom . . . . $C^{7}H^{14}O = C^{2}H^{5}.CO.C(CH^{3})^{3}$.

Wyschnegradsky a préparé ce corps au moyen du zinc-méthyle et du chlorure triméthylacétique.

Liquide à odeur camphrée, bouillant à 125,5-126°, ayant pour densité 0,831 à zéro et 0,810 à 21°.

A l'oxydation, il se dédouble en acides acétique et triméthylacétique.

VII

ÉTHYLISOBUTYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{14}O^{2}$
Atom. . . . . $C^{7}H^{14}O = C^{2}H^{5}.CO.CH^{2}.CH(CH^{3})^{2}$.

Obtenu par Loos en attaquant par l'oxyde de carbone, vers 160°, un mélange d'isovalérianate de sodium et d'éthylate de sodium.

Liquide bouillant à 132-134°.

VIII

DIPROPYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{14}O^{2}$
Atom. . . . . $C^{7}H^{14}O = C^{3}H^{7}.CO.C^{3}H^{7}$.

Syn. : *Butyrone — Propylbutyryle.*

Le butyrone a été découvert par Chancel, en 1844, dans les produits de la distillation du butyrate de chaux.

Lorsque l'on distille des quantités notables de ce sel, on obtient un liquide huileux, coloré, assez abondant. En le saturant par le carbonate de soude, il reste un corps huileux que l'on agite avec une solution concentrée de bisulfite de soude : une portion cristallise, une autre, contenant du méthyl et de l'éthylbutyrone reste à l'état liquide. La portion cristallisée étant décomposée par les acides ou par le carbonate de soude, on en sépare par distillation fractionnée du méthylbutyryle bouillant à 111°, de l'éthylbutyryle qui bout à 128°, enfin du butyrone bouillant à 144°.

A l'état de pureté, le butyrone est un liquide incolore, limpide, huileux, d'une odeur pénétrante, non désagréable; il cristallise dans un mélange d'acide carbo-

nique solide et d'éther. Sa densité à 20° est égale à 0,8195. Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il s'altère lentement à l'air, en absorbant l'oxygène; il s'enflamme au contact de l'acide chromique cristallisé.

Il ne se combine ni à l'ammoniaque, ni aux bisulfites alcalins.

Oxydé par l'acide chromique, il fournit à la fois les acides propionique et butyrique (Kuntz). Avec l'acide azotique, on obtient de l'acide nitropropionique et du dinitropropane.

L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, le change en alcool secondaire $C^{14}H^{16}O^2$ et en une pinacone ayant pour formule $C^{28}H^{30}O^4$, le *butyropinacone* (Kuntz).

Purifié par cristallisation dans l'alcool, le butyropinacone possède l'odeur et l'aspect du camphre. Il fond à 68° et se concrète à 57°; sa densité à 20° est égale à 0,87. A peine soluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Soumis à l'oxydation, il se transforme de nouveau en butyrone (Kurtz).

Comme l'acétone, le butyrone engendre deux dérivés chlorés avec le perchlorure de phosphore: $C^{14}H^{14}Cl^2$ qui bout à 175-180°, et $C^{14}H^{13}Cl$, liquide bouillant à 116° (Chancel). D'après Tawildarow, le premier de ces corps bout à 181°, le second à 141°.

En faisant réagir sur le butyrone le zinc et l'iodure d'allyle, Saytzeff a obtenu l'allyldipropylcarbinol.

IX

DIISOPROPYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{14}O^2$
{ Atom. . . . . $C^7H^{14}O = [CH.(CH^3)^2].CO.$

Cet isomère a été obtenu par Popow en soumettant à la distillation sèche l'isobutyrate de calcium.

Markownikow l'a préparé en oxydant par l'acide chromique l'acide diisopropyloxalique.

Liquide bouillant à 124-126°, ayant pour densité 0,8254 à 17°.

Il réduit une solution ammoniacale de nitrate d'argent, mais ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

L'acide chromique le transforme en acide carbonique, acides acétique et oxybutyrique.

Soumis à l'action du perchlorure de phosphore, il donne un dérivé peu stable, $C^{14}H^{14}Cl^2$, qui se dédouble à la distillation en acide chlorhydrique et en un dérivé monochloré $C^{14}H^{13}Cl$.

Ce dernier corps est un liquide incolore, bouillant à 118-120°, ayant pour densité 0,9513 à 9°. Comme son générateur, chauffé avec de la potasse alcoolique, il fournit un hydrocarbure $C^{14}H^{12}$, le *tétraméthylallylène*, corps bouillant à 70°, s'unissant aux haloïdes et aux hydracides, mais ne constituant pas un carbure acétylénique proprement dit (Henry).

En attaquant par le chlore le diisopropylacétone, Gucci et Barbaglia ont isolé :

1° Un *dérivé monochloré*, $C^{14}H^{13}ClO^2$, bouillant à 141-142°, ayant une odeur camphrée ; il se forme à basse température, dans un mélange réfrigérant ;

2° Un *dérivé dichloré*, $C^{14}H^{12}Cl^2O^2$, qui prend naissance à la température ordinaire ; il bout à 175-176° et possède une odeur de térébenthine ;

3° Un *dérivé trichloré*, $C^{14}H^{11}Cl^3O^2$, qui se prépare à l'ébullition et qui se décompose partiellement à la distillation, à une température de 228-229°.

On peut rapprocher de ces composés le dérivé chloré $C^{14}H^{13}ClO^2$, qui a été obtenu par Étard en faisant réagir l'acide chlorochromique sur l'hydrure d'heptylène.

ACÉTONES $C^{16}H^{16}O^2$

I

MÉTHYLHEXYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{16}O^2$
Atom . . . . $C^8H^{16}O = CH^3.CO.C^6H^{13}$.

Syn. : *Aldéhyde caprylique — Méthylœnanthyle.*

Ce composé, décrit d'abord sous le nom d'aldéhyde caprylique, a été obtenu par Limpricht dans la distillation du savon d'huile de ricin, puis étudié par Bouis, qui a précisé les conditions de sa formation. Stædeler et Dachauer l'ont considéré comme un acétone, c'est-à-dire comme un aldéhyde secondaire, ce qui s'accorde avec ses propriétés générales.

Lorsqu'on distille du ricinolate de soude parfaitement pur, il ne se dégage pas de gaz et il passe à la distillation en liquide parfaitement limpide, le résidu étant constitué par un sel qui ne renferme pas trace de sébate alcalin :

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^6}_{\text{ac. ricinolique.}} = C^{16}H^{16}O^2 + C^{20}H^{18}O^4.$$

Comme le ricinolate est difficile à préparer à l'état de pureté parfaite, on saponifie simplement l'huile de ricin avec de la soude et on enlève l'excès d'alcali, par précipitation, au moyen du chlorure de sodium ; le savon, bien exprimé, est redissous dans l'eau, précipité une seconde fois par le sel, afin d'enlever les dernières traces d'alcali, puis soumis par petites portions à la distillation sèche.

Lorsque l'on opère en présence d'un excès d'alcali, à une haute température, on obtient alors l'alcool caprylique de Bouis et il reste dans la cornue du sébate de potassium, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène pendant le cours de l'opération :

$$C^{36}H^{34}O^6 + 2KHO^2 = C^{16}H^{18}O^2 + C^{20}H^{16}K^2O^8 + H^2.$$

Toutefois, lorsqu'on distille le savon d'huile de ricin avec un excès d'alcali, à une température qui n'excède pas 250°, les deux réactions marchent parallèlement, ce qui fournit un mélange d'alcool et d'acétone caprylique.

On peut aussi préparer un savon de baryte, sel fusible au-dessous de 100°, très

élastique, s'étirant en fils cassants, ne se boursouflant pas sous l'influence d'une chaleur modérée (Bouis).

Lorsqu'on obtient un produit renfermant de l'alcool, on le traite par du bisulfite de soude ou d'ammonium, ce qui donne une masse cristalline ou gélatineuse, que l'on purifie par expression et dont on dégage l'acétone par les méthode ordinaires.

Enfin, on obtient l'acétone caprylique en soumettant à la distillation sèche un mélange d'acétate et d'œnanthylate de calcium (Stædeler).

Le méthylhexylacétone est un liquide incolore, très réfringent, ayant pour densité 0,818 à 19°, bouillant à 171° sous la pression atmosphérique (Bouis). Son odeur, qui est forte, rappelle celle de la banane; sa saveur est caustique. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les huiles grasses, l'alcool et l'éther. Il brûle avec une belle flamme éclairante, non fuligineuse.

Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, avec formation d'un beau miroir métallique.

L'air est sans influence sur lui, à la température ordinaire, même en présence du noir de platine ou lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène dans son intérieur; toutefois, si l'on chauffe le ballon, le liquide se colore rapidement et l'oxydation est si énergique qu'il peut y avoir explosion : il se forme alors de l'acide caprylique et d'autres acides gras (Bouis).

Avec l'acide nitrique, on obtient à peu près les mêmes produits, particulièrement de l'acide œnanthylique (Petersen).

La potasse le brunit et le transforme finalement en une matière brune, visqueuse, non volatile.

Il se combine aux bisulfites alcalins, sans élévation de température, ce qui le distingue nettement de l'œnanthol. Les combinaisons ainsi formées sont peu stables, décomposables par l'eau, insolubles dans de l'eau chargée de bisulfites (Bouis). La combinaison potassique a pour formule $C^{16}H^{16}O^2S^2KHO^6.Aq$, en atomes

$$C^8H^{16}O.KHSO^3 + \frac{1}{2}H^2O.$$

D'après Dachauer, l'acétone méthylhexylique donne avec le perchlorure de phosphore un chlorure $C^{16}H^{16}Cl^2$, qui bout entre 190 et 200°.

II

ÉTHYLAMYLPINCOLINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{16}O^2$
{ Atom. . . . . $C^8H^{16}O = C^2H^5.CO.C(C^2H^5)(CH^3)^2$.

Corps préparé synthétiquement par Wyschnegradsky en faisant réagir le zincéthyle sur le chlorure diméthyléthylacétique.

D'après Lawrinowitsch, on l'obtient également en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau la pinacone $C^{16}H^{18}O^{4}$; en atomes,

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > C(OH).C(OH) < \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5. \end{matrix}$$

Liquide bouillant à 150,5-151°,5, ayant pour densité 0,845 à zéro, 0,829 à 21°. Il donne à l'oxydation de l'acide acétique et de l'acide diméthyléthylacétique.

III

MÉTHYLBUTYRONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{16}O^{2}$
Atom. . . . . $C^{8}H^{16}O$.

Retiré par Limpricht des produits de la distillation du butyrate de chaux.

Liquide bouillant à 180°, ayant pour densité 0,827 à 16°.

L'acide azotique concentre l'oxyde avec formation d'acide œnanthylique.

En oxydant l'hydrate $C^{16}H^{16}(H^{2}O^{2})$, Williams a obtenu un liquide bouillant à 159-160°, ayant pour densité 0,865 à 14°, ne se combinant pas aux bisulfites alcalins, donnant par oxydation de l'acide acétique et de l'acide oxybutyrique.

D'après Pœtsch, lorsqu'on fait passer très lentement de l'oxyde de carbone à travers un tube de verre, chauffé à 280°, contenant un mélange intime d'acétate et d'isoamylate de sodium, il se forme des acétones que l'on isole en dissolvant le contenu des tubes dans de l'eau et en soumettant le liquide à la distillation.

Le produit neutre, distillé avec la vapeur d'eau et soumis à la rectification, fournit en premier lieu de l'alcool amylique, puis un *méthylhexylacétone*, qui passe à 202-205° (corr. 208-210°).

C'est un liquide huileux, à odeur agréable, ayant pour densité 0,843. Il résulte sans doute de la réaction de l'acétate de sodium sur l'amylate, d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{13}NaO^{4} + C^{4}H^{3}NaO^{4} = C^{2}Na^{2}O^{6} + C^{16}H^{16}O^{2}.$$

Les acétones supérieurs sont en partie décomposés à la distillation, avec élimination d'eau. La portion passant de 265 à 275° se rapproche de la formule $C^{26}H^{26}O^{2}$.

Enfin, on peut rapporter à la formule $C^{16}H^{16}O^{2}$ le composé $C^{16}H^{15}IO^{2}$, dérivé de l'oxyde de mésityle.

ACÉTONES $C^{18}H^{18}O^2$

I

VALÉRONE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{18}H^{18}O^2$
{ Atom. . . . . . $C^9H^{18}O = [(CH^3)^2.CH.CH^2].CO.$

Syn. : *Valéryl-butyryle — Valène — Dibutylacétone — Dibutyl-carbonyle.*
C'est l'acétone de l'acide valérique :

$$2C^{10}H^{10}O^4 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{18}H^{18}O^2.$$

Il a été préparé pour la première fois par Löwig, à l'état de mélange, avec le valéral[1], isolé ensuite à l'état de pureté par Ebersbach[2].

On le prépare en distillant du valérate de calcium avec la sixième partie de son poids de chaux vive. Il est toujours accompagné, dans ce cas, d'une notable quantité de valéral, d'acétones mixtes et d'hydrocarbures.

D'après Schmidt, le produit brut de la distillation du valérate de calcium commence à bouillir vers 85°, la majeure partie passe de 90 à 120°, puis le thermomètre monte brusquement à 175°, et, à 187°, il ne distille plus que quelques gouttes de produit.

Les portions les plus volatiles sont surtout constituées par de l'aldéhyde valérique, tandis que le valérone est contenu dans les produits qui passent de 175 à 187°, produits qui ne constituent guère que la dixième partie du liquide primitif.

Le valérone est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur éthérée, non désagréable, et d'une saveur brûlante. Il surnage l'eau, dans laquelle il est insoluble, tandis qu'il est miscible à l'alcool et à l'éther. Il bout à 181-182° ; son poids spécifique à 20° est égal à 0,833.

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

Le brome et le perchlorure de phosphore l'attaquent avec énergie. Il en est de même de l'acide nitrique concentré, qui fournit, outre les acides valérianique et oxalique, un liquide huileux, précipitable par l'eau ; ce liquide, neutralisé par la potasse, donne avec l'azotate d'argent un précipité cristallin, ayant la formule d'un nitrobutyrate,

$$C^8H^6(AzO^4)AgO^4.$$

1. *Poggend. Ann.*, t. XLII, p. 269.
2. *Ann. der Chimie und Pharm.*, t. CVI, p. 268.

II

DIÉTHYLMÉTHYLPROPYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{18}H^{18}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^9H^{18}O = C^3H^7.CO.CH(C^2H^5)^2$.

Obtenu par Geuther et Frölich en attaquant par l'oxyde de carbone, à la température de 205°, un mélange d'éthylate de sodium et d'acétate de soude.

Liquide peu connu, bouillant à 189-190°.

Enfin, Jahn a signalé l'existence d'un acétone de la formule $C^{18}H^{18}O^2$, bouillant à 192-195°, en attaquant l'acide butyrique par la limaille de zinc.

ACÉTONES $C^{20}H^{20}O^2$

I

MÉTHYLOCTYLACÉTONE NORMAL.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{20}O^0$
{ Atom. . . . . . . $C^{10}H^{20}O = CH^3.CO.C^8H^{17}$.

Ce corps a été préparé par Jourdan[1] en attaquant par la potasse alcoolique, à l'ébullition, l'éther heptylacétacétique :

$$C^4H^4(C^{22}H^{20}O^6) + 2KHO^2 = C^4H^6O^2 + C^2K^2O^6 + C^{20}H^{20}O^2.$$

Liquide à odeur framboisée, bouillant à 214-215°, dont le poids spécifique à 17°,5 est de 0,8294, donnant avec le bisulfite de soude une combinaison cristalline.

II

MÉTHYLOCTYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{20}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^{10}H^{20}O = CH^3.CO.CH^2.CH(CH^3).C^5H^{11}$.

Obtenu par Venable en chauffant avec de l'eau de baryte l'éther heptylacétacétique.

Il est plus léger que l'eau et bout à 196-198°.

1. *Liebig's Annalen der Chem. und Pharm.*, 200, 106.

III

ISOPROPYLHEXYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{20}O^2$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{20}O^2 = (CH^3)^2.CH.CO,C^6H^{13}$.

Prend naissance dans la distillation d'un mélange d'isobutyrate et d'œnanthylate de calcium.

Il bout à 200-210°; sa densité à 17° est égale à 0,841.

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins. L'acide chromique le change en acétone, acides acétique et œnanthylique.

A rapprocher des acétones $C^{20}H^{20}O^2$ les corps

$C^{20}H^{19}ClO^2$
$C^{20}H^{19}IO^2$

qui dérivent des acétones incomplets de la formule $C^{20}H^{18}O^2$.

ACÉTONES $C^{22}H^{22}O^2$

I

MÉTHYLNONYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{22}H^{22}O^2$
{ Atom. . . . . $C^{11}H^{22}O = CH^3.CO.C^9H^{19}$.

Syn. : *Méthylcaprinol.*

L'essence de rue, retirée par distillation de la rue (*Ruta graveolens*), de la famille des Rutacées, a été envisagée par Gerhardt et Cahours comme un mélange renfermant surtout de l'aldéhyde caprique, $C^{20}H^{10}O^2$. Plus tard, Hallwachs attribua à ce corps la formule $C^{22}H^{22}O^2$ et le considéra comme un acétone, opinion partagée par Harbrodt, qui le décrivit comme du méthylcaprinol. Cette dernière manière de voir a été confirmée par les recherches synthétiques de Grimm et de Gorup-Besanez, et aussi par celles de Giesecke.

Indépendamment de cet acétone, l'essence de rue, comme la plupart des huiles essentielles, renferme un carbure d'hydrogène de la formule du térébenthène, bouillant entre 160 et 175° (Hallwachs), ainsi qu'un homologue supérieur qui bout à 231° (Williams).

Pour retirer le méthylnonylacétone de l'essence de rue, on soumet celle-ci à la distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe de 223 à 226°. On peut également agiter l'essence avec une solution concentrée de bisulfite de sodium ou d'ammonium, ce qui donne une masse butyreuse, qui finit par prendre un aspect cristallin. On exprime les cristaux, on les purifie dans l'alcool bouillant et on les

décompose par un carbonate alcalin. Cette dernière méthode est peu avantageuse, car le rendement est toujours faible.

Grimm et Gorup-Besanez conseillent de soumettre à la distillation un mélange de caprate (rutate) et d'acétate de calcium :

$$C^{20}H^{19}CaO^4 + C^4H^3CaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{22}H^{22}O^2.$$

A la distillation fractionnée, le produit brut fournit trois produits : l'un qui passe au-dessous de 200°, l'autre de 210 à 245°, le troisième au-dessous de 300°; ce dernier, qui se solidifie par le refroidissement, est surtout constitué par le *caprone*.

La portion moyenne est combinée au bisulfite d'ammonium. La combinaison se fait avec élévation de température lorsqu'on sature d'acide sulfureux un soluté dans l'alcool ammoniacal, combinaison que le carbonate sodique dédouble à la manière ordinaire.

Enfin, Guthzeit a obtenu l'essence de rue en saponifiant par la potasse alcoolique l'éther octylacétylacétique :

$$C^4H^4(C^{24}H^{22}O^6) + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2O^4 + C^{22}H^{22}O^2.$$

Le methylcaprinol est un liquide incolore, dont l'odeur désagréable rappelle celle de la rue; il possède une saveur aromatique, âcre, légèrement amère. Retiré directement de l'essence, il présente toujours une fluoresence d'un bleu violet.

Il bout à 225-226° et se solidifie à + 6°, sous forme de lamelles brillantes qui ne fondent plus qu'à + 15° (Giesecke). Sa densité 18°,7 est égale à 0,8281 (Grimm et Gorup-Besanez). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il se combine aux bisulfites alcalins.

Avec le gaz ammoniac, il paraît susceptible de former une combinaison très instable, qui se dédouble déjà au voisinage de zéro. Avec la potasse, vers 320°, on n'observe aucun dégagement gazeux; le résidu jaunâtre, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne un produit résineux, mélangé à une grande quantité de liquide non altéré. Le chlorure de zinc l'attaque et finit par le transformer en carbure d'hydrogène.

L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge, mais l'eau détruit cette coloration et l'essence reparaît sans altération, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas formation d'acide sulfoconjugué.

Lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique son soluté alcoolique, le mélange noircit. En chassant les parties les plus volatiles et en ajoutant de l'eau, il se sépare une huile à odeur suave, bouillant à 230-235°, inattaquable par la potasse, se concrétant en une masse cristalline, fusible à + 13°. C'est sans doute une modification isomérique, car ce nouveau corps donne avec l'acide sulfurique concentré un acide sulfoconjugué, dont le sel de baryum est soluble dans l'eau (Gerhardt).

Sa transformation par hydrogénation en alcool secondaire est difficile; on y parvient cependant en l'attaquant par de petits morceaux de sodium, en présence d'un peu d'alcool. Soumis à la distillation, le produit de la réaction passe à 228-230°, tandis qu'il reste un résidu cristallin bouillant à une température plus élevée, probablement une pinacone.

L'*alcool undécylique* ainsi obtenu, $C^{22}H^{24}O^2$, est un liquide incolore bouillant à 229-230°, ayant pour densité 0,8268. Avec le brome et le phosphore, il donne un

bromure qui se décompose à la distillation en acide bromhydrique et en un carbure bouillant à 192-193°, l'*undécylène* (Giesecke).

Attaqué par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, le méthylcaprinol ne fournit que de l'acide pélargonique et de l'acide acétique, non de l'acide caprique, comme l'avait indiqué Harbrodt (Giesecke) :

$$C^{22}H^{22}O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^{18}H^{18}O^4.$$

Il est à peine attaqué par le nitrate d'argent ; mais la réduction a lieu à chaud, en présence de l'ammoniaque.

Il absorbe vivement le chlore, la masse s'échauffe, s'épaissit et dégage de l'acide chlorhydrique.

Avec le perchlorure de phosphore, on obtient un chlorure, $C^{22}H^{22}Cl^2$, qui bout à 221-223°, et dont le soluté alcoolique, traité par la potasse caustique, vers 130°, engendre un carbure acétylénique bouillant à 198-202°.

Combinaisons avec les bisulfites.

1° Le *méthylcaprinol sulfite-ammonium*, $C^{22}H^{22}S^2AzH^4O^6 + H^2O^2$, en atomes

$$C^{11}H^{22}O.AzH^4.HSO^2 + H^2O,$$

se prépare en agitant l'acétone avec une solution concentrée de bisulfite d'ammonium : il se forme une masse butyreuse qui se concrète du jour au lendemain et que l'on purifie dans l'alcool bouillant.

On peut aussi, comme on l'a vu plus haut, dissoudre l'acétone dans l'alcool, saturer d'abord avec de l'ammoniaque, ensuite avec l'anhydride sulfureux ; il se dépose bientôt, par le repos, des lamelles cristallines.

Paillettes transparentes, grasses au toucher, aisément solubles dans l'eau ; soluté peu stable, à moins qu'il ne contienne une quantité suffisante de bisulfite d'ammonium. Les bicarbonates alcalins décomposent ce sel, avec mise en liberté du générateur.

2° Le *composé potassique*, $C^{12}H^{22}S^2HKO^6$, s'obtient à l'aide d'une solution concentrée de bisulfite de potassium. Il semble d'abord qu'aucune réaction ne se produise, mais après un contact de quelques heures, le mélange se prend en une masse cristalline, soluble dans l'alcool bouillant et se déposant par le refroidissement en paillettes brillantes.

3° Le *composé sodique* se produit aisément. Il est d'abord butyreux, mais il devient rapidement cristallin. Son soluté alcoolique, saturé à l'ébullition, se prend par le refroidissement en un magma gélatineux qui se transforme, du jour au lendemain, en feuillets cristallins, groupés concentriquement. Une solution moins concentrée cristallise directement, sans passer par l'état gélatineux (Wagner, Bertagnini).

II

CAPRONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{22}H^{22}O^2$
{ Atom. . . . . $C^{11}H^{22}O = (CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2)^2.CO.$

Obtenu par Schmidt, Lieben et Janeck, en distillant du capronate de calcium. La majeure partie du produit brut passe entre 310 et 230°. Il se concrète facilement par le froid en une masse radiée, fusible à 14°,6, bouillant à 220-221° (Schmidt), à 226°,3 (corrigé); sa densité à 20° est de 0,8262, de 0,822 à 20° (Schmidt).

Avec l'acide nitrique, il fournit de l'acide nitrovalérique, dont le sel d'argent a pour formule $C^{10}H^8(AzO^4)AgO^4$; il se produit en même temps de l'acide caproïque et de l'acide oxalique.

Dans l'oxydation par l'acide nitrique de ces acétones à équivalents élevés, on observe donc, en général, le dérivé nitré d'un acide inférieur, l'acide oxalique étant évidemment le résultat d'une réaction secondaire :

$$C^{22}H^{22}O^2 + 3AzHO^6 = C^{12}H^{12}O^4 + C^{10}H^8(AzO^4)O^4 + 2AzO^2 + 2H^2O^2.$$

Avec l'acide chromique, ou encore avec le caméléon, il se produit simultanément plusieurs corps gras, notamment les acides caproïque et valérique (Hercz).

III

BUTYLBUTYRONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{22}H^{22}O_2$
{ Atom. . . . . $C^{11}H^{22}O.$

Prend naissance, d'après Limpricht, dans la distillation sèche du butyrate de calcium.

Il bout à 222°. Sa densité à zéro est égale à 0,828. Il se prend, vers la température de 12°, en gros cristaux.

ACÉTONES $C^{24}H^{24}O^2$ et $C^{26}H^{26}O^2$.

Les portions les moins volatiles de l'essence de rue paraissent renfermer, en faible proportion, un acétone $C^{24}H^{24}O^2$, dont la densité de vapeur a été trouvée égale à 6,18 (Théorie 6,37), ce qui en fait un homologue supérieur de l'acétone méthylnonylique (G. Williams)[1].

On peut encore rapporter à cette formule les dérivés

$$C^{24}H^{23}ClO^2$$
$$C^{24}H^{23}IO^2,$$

produit d'addition des acétones incomplets $C^{24}H^{22}O^2$.

1. *Phil. Transact.*, 1858; Part. p. 199.

I

DIHEXYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{26}O^2$
Atom. . . . . $C^{13}H^{26}O = C^6H^{13}.CO.C^6H^{13}$.

Syn. : *Œnanthone*.

D'après Fittig, ce corps prend naissance lorsque l'on soumet l'œnanthol à l'action de la chaleur.

Von Uslar et Seckamp l'ont préparé en soumettant à la distillation sèche l'œnanthylate de chaux. On purifie le produit brut par distillation fractionnée et on recueille, à part, ce qui passe au-dessus de 245°, portion qui se solidifie dans le récipient, et que l'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, puis que l'on rectifie de nouveau.

L'acétone œnanthylique cristallise en larges lamelles incolores, fusibles à 30°, bouillant à 264°, ayant pour densité 0,825 à 30° (Von Uslar et Seckamp).

II

MÉTHYLUNDÉCYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{26}H^{26}O^2$
Atom. . . . . . . $C^{13}H^{26}O = CH^3.CO.C^{11}H^{23}$.

Obtenu par Krafft en distillant, sous faible pression, un mélange d'acétate et de laurate de baryum.

Cristaux fusibles à 28°, bouillant à 263°, à 195°,5 seulement sous une pression de 110 millimètres; oxydés par l'acide chromique, ils donnent de l'acide acétique et de l'acide undécylique, $C^{22}H^{22}O^4$.

ACÉTONES $C^{28}H^{28}O^2$ et $C^{30}H^{30}O^2$

AMYLVALÉRONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{28}H^{28}O^2$
Atom. . . . . . . $C^{14}H^{28}O = C^4H^9.CO.C^9H^{19}$.

En faisant réagir l'oxyde de carbone, à la température de 160°, sur l'isoamylate de sodium, Frölich et Gunther ont obtenu un corps qu'ils considèrent comme de l'*amylvalérone*.

C'est un liquide bouillant à 208-209°, ayant pour densité 0,845 à 12°, incapable de s'unir aux bisulfites alcalins.

DIHEPTYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{30}H^{30}O^{2}$
Atom. . . . . . $C^{15}H^{30}O = C^{7}H^{15}.CO.C^{7}H^{15}$.

Syn. : *Caprylone*.

Le *Diheptylacétone* ou *Caprylone* est l'acétone normal de l'acide caprylique :

$$2C^{16}H^{16}O^{4} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{30}H^{30}O^{2}.$$

Guckelberger l'a préparé en distillant le caprylate de baryum avec le double de son poids de chaux éteinte; sans cette addition, on n'obtient qu'un faible rendement, une partie du sel se décomposant en laissant dans la cornue un résidu charbonneux. Pendant la distillation, il se dégage d'épaisses vapeurs blanches, qui ne tardent pas à se condenser sous forme d'une masse onctueuse.

Cette matière, convenablement exprimée, puis purifiée par cristallisation dans l'alcool, constitue un corps blanc, cristallin, ayant l'aspect de la cire de Chine, fusible à 40°, plus léger que l'eau, mais plus dense que l'alcool à 89°.

Le caprylone est insipide et possède une odeur cireuse, non désagréable. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, les huiles volatiles, véhicules qui l'abandonnent par une évaporation lente en aiguilles soyeuses.

Il bout à 178° et distille sans altération. La théorie indique que ce corps, envisagé comme l'homologue de l'œnanthylacétone par exemple, doit bouillir au voisinage de 300°; aussi peut-on concevoir quelques doutes sur sa véritable nature.

La potasse est sans action sur lui. Il en est de même de l'acide azotique à froid; à chaud, la réaction est violente : il se forme un produit jaune, détonant, soluble dans les alcalis, sans doute un dérivé nitré.

MÉTHYLTRIDÉCYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{30}H^{30}O^{2}$
Atom. . . . . . $C^{15}H^{30}O = CH^{3}.CO.C^{13}H^{27}$.

Obtenu par Krafft en soumettant à la distillation, dans le vide partiel, un mélange d'acétate et de myristate de baryum.

Cristaux fusibles à 39°, bouillant à 294°, à 233°,5 seulement sous une pression de 110 millimètres, donnant par oxydation avec l'acide chromique de l'acide acétique et de l'acide tridécylique, $C^{26}H^{26}O^{4}$:

$$C^{30}H^{30}O^{2} + 3O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{26}H^{26}O^{4}.$$

Loos a obtenu un acétone de même formule en attaquant à 160°, par l'oxyde de carbone, un mélange d'isovalérianate de sodium et d'alcoolate de sodium. C'est un liquide bouillant à 165-168°.

ACÉTONES $C^{34}H^{34}O^2$

I

MÉTHYLQUINDÉCYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{34}H^{34}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^{17}H^{34}O = CH^3.CO.C^{15}H^{31}$.

Se prépare en distillant dans le vide un mélange d'acétate et de palmitate de baryum.

Corps fusible à 48°, bouillant à 319-320°, à 246° seulement sous la pression de 110 millimètres, donnant par oxydation, avec l'acide chromique, de l'acide acétique et de l'acide quindécylique, $C^{30}H^{30}O^4$ (Krafft).

II

MÉTHYLDIHEPTYLACÉTONE NORMAL.

Forumles { Équiv. . . . . . . $C^{34}H^{34}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^{17}H^{34}O = CH^3.CO.CH(C^7H^{15})^2$.

Se forme, d'après Jourdan, lorsqu'on fait bouillir l'éther diheptylacétylacétique avec une lessive de soude à 20 %:

$$C^4H^4(C^{36}H^{34}O^6) + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + C^4H^6O^2 + C^{34}H^{34}O^2.$$

Liquide ne se solidifiant pas à — 18°, bouillant à 300-304°, ayant pour densité 0,826 à 17°, incapable de s'unir aux bisulfites alcalins.

ACÉTONES $C^{36}H^{36}O^2$

I

DINONYLACÉTONE

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{36}H^{36}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^{19}H^{36}O = C^9H^{19}.CO.C^9H^{19}$.

Syn. : *Caprinone.*

Obtenu par Grimm dans la distillation du caprate de calcium. Il est en lamelles nacrées, rappelant celles de la cholestérine, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 58°, et se solidifiant à 56°. Il distille sans altération à une température supérieure à 360°.

L'acide nitrique étendu l'attaque à froid, ainsi que le mélange de bichromate de

potassium et d'acide sulfurique étendu. Avec l'acide nitrique concentré, on obtient de l'acide caprique et d'autres dérivés de la série grasse.

II

MÉTHYLSEPDÉCYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{38}H^{38}O^{2}$
Atom. . . . . . . $C^{19}H^{38}O = CH^{3}.CO.C^{17}H^{35}$.

Préparé par Krafft en distillant dans le vide un mélange d'acétate et de stéarate de baryum.

Il fond vers 56°, bout à 266°,5, sous une pression de 110 millimètres. Il donne par oxydation, avec l'acide chromique, de l'acide acétique et de l'acide margarique, $C^{34}H^{34}O^{4}$ (Krafft).

III

DIOCTYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{38}H^{38}O^{2}$
Atom. . . . . . . $C^{19}H^{38}O = CH^{3}.CO.CH(C^{8}H^{17})^{2}$.

D'après Guthzeit, se forme lorsque l'on chauffe avec un soluté alcoolique de potasse l'éther dioctylacétylacétique :

$$C^{4}H^{4}(C^{40}H^{38}O^{6}) + 2KHO^{2} = C^{2}K^{2}O^{6} + C^{4}H^{6}O^{2} + C^{38}H^{38}O^{2}.$$

Liquide bouillant à 325-330°.

ACÉTONES $C^{46}H^{46}O^{2}$ et $C^{54}H^{54}O^{2}$

LAURONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{46}H^{46}O^{2}$
Atom. . . . . . . $C^{23}H^{46}O = C^{11}H^{23}.CO.C^{11}H^{23}$.

Corps préparé par Overbeck en soumettant à la distillation du laurate de calcium.

Il est solide, cristallisable, fusible à 66°.

MYRISTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{54}H^{54}O^{2}$
Atom. . . . . . . $C^{27}H^{54}O = C^{13}H^{17}.CO.C^{13}H^{17}$.

Obtenu par Overbeck en distillant le myristinate de calcium.

Corps solide, cristallisable dans l'alcool absolu, fusible à 75°; ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

ACÉTONES $C^{62}H^{62}O^2$, $C^{70}H^{70}O^2$ et $C^{106}H^{106}O^2$.

PALMITONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{62}H^{62}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^{31}H^{62}O = C^{15}H^{31}.CO.C^{15}H^{31}$.

Syn. : *Éthalone.*

Le palmitone a été signalé par Piria, Maskelyne, Limpricht et Herez.

On l'obtient en distillant l'acide palmitique avec un excès de chaux éteinte (Piria). Maskelyne prescrit de mélanger l'acide gras avec le quart de son poids de chaux vive [1]. On purifie le produit par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant.

Petites lamelles nacrées, fusibles à 84°, très électriques, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool, facilement dans la benzine.

Il résiste à l'action de l'acide nitrique et à celle d'une solution de potasse ; mais il est attaqué et noirci par le mélange nitro-sulfurique.

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins (Limprich) [1].

Avec le brome, il fournit par substitution un dérivé dibromé, $C^{62}H^{60}Br^2O^2$, qui fond à 55°, ainsi qu'un autre dérivé bromhydrique, $C^{62}H^{60}Br^2O^2,HBr$, liquide huileux, solidifiable à 5°,5 (Hercz).

Le *margarone* de Bussy ne paraît être autre chose que du palmitone à l'état impur.

STÉARONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{70}H^{70}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^{35}H^{70}O = C^{17}H^{35}.CO.CH^{35}$.

Ce composé, qui a été obtenu pour la première fois par Bussy en distillant l'acide stéarique avec le quart de son poids de chaux vive, a été successivement étudié par Redtenbacher et Varrentrap, Rowney, Heintz.

D'après Bussy, pour le séparer des carbures d'hydrogène qui l'accompagnent, on soumet à la presse le produit de la distillation de l'acide gras et on traite le résidu solide par l'éther, véhicule qui l'abandonne en paillettes cristallines.

On l'obtient aussi en soumettant directement l'acide stéarique à la distillation sèche.

C'est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, l'acide acétique cristallisable, les huiles grasses. Il devient électrique par le frottement et brûle avec une flamme très éclairante (Bussy).

Il fond à 86° (Bussy), à 86°,8 (Heintz).

Avec le brome, il donne un dérivé dibromé, $C^{70}H^{68}Br^2O^2$, qui fond à 72°.

1. Chem. Soc. quart. Journ., t, VIII, p. 1.

CÉROTINONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{106}H^{106}O^2$
Atom. . . . . . . $C^{53}H^{106}O$.

Obtenu par Bruckner dans la distillation sèche du cérotinate de plomb [1].
Corps lamelleux, cristallisable dans l'éther, fusible à 62°.

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-2}O^2$

Dans cette série viennent prendre place l'oxyde de mésityle et quelques corps homologues, qui sont des produits de condensation (voy. p. 277).
A la même formule se rapporte l'allylacétone de Zeidler.

ALLYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}H^{10}O^2$
Atom. . . . . . . $C^6H^{10}O = CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH{:}CH^2$.

Bouilli avec un soluté alcoolique de potasse caustique, l'éther allylacéto-acétique se dédouble en acide carbonique, alcool et acétone allylique :

$$C^4H^4(C^{14}H^{10}O^6) + 2H^2O^2 = C^2O^4 + C^4H^6O^2 + C^{12}H^{10}O^2.$$

L'allylacétone est un liquide léger, incolore, bouillant à 130°.

Il se convertit par oxydation en acides acétique, carbonique et oxalique (Zeizel).

Étendu de son volume d'éther, versé sur une couche d'eau et hydrogéné par le sodium, selon la méthode de Friedel, il fournit un liquide qui, après purification et dessiccation, bout à 138-139° et dont la densité à 16° est égale à 0,842. C'est sans doute l'alcool secondaire correspondant, ayant pour formule $C^{12}H^{12}O^2$, en atomes

$$C^6H^{12}O = CH^3.CHOH.CH^2.CH^2.CH{:}CH^2.$$

Il est à noter que cet alcool est incomplet; aussi fixe-t-il aisément une molécule de brome pour engendrer le bromure $C^{12}H^{12}O^2.Br^2$.

Son éther acétique, qui se prépare au moyen de l'anhydride acétique, possède une odeur fraîche et agréable; il bout à 174-149° (Crow).

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-4}O^2$

De même que l'on peut considérer l'*oxyde de mésityle* comme le type d'une nouvelle classe d'acétones non saturés répondant à la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^2$, de même, le *pho-*

1. *Journal für praktische Chemie*, 57, 17.

rone, autre produit de condensation de l'acétone, appartiendrait à la série $C^{2n}H^{2n-4}O^2$. A cette dernière formule correspond le *diallylacétone*.

DIALLYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{18}H^{14}O^2$
Atom. . . . . . . $C^9H^{14}O = CH^3.CO.CH(C^3H^5)^2$.

L'éther allylacéto-acétique dissout le sodium, avec dégagement d'hydrogène et formation d'éther sodium-allyl-acéto-acétique. Ce dernier corps, en réagissant sur l'iodure ou le bromure d'allyle, donne de l'iodure ou du bromure de sodium et de l'éther diallyl-acéto-acétique $C^4H^4(C^{20}H^{14}O^6)$, en atomes

$$C^{12}H^{18}O^3 = CH^3.CO.C(C^3H^5)^2.CO^2C^2H^5,$$

liquide huileux, incolore, doué d'une odeur particulière, peu prononcée, bouillant à 239-241°, ayant pour densité 0,948 à 17°,5.

Comme tous les éthers acéto-acétiques substitués, il subit deux sortes de réactions sous l'influence des alcalis, la première fournissant le diallylacétone, de l'alcool et du carbonate de potassium, la seconde les acides acétique et diallylacétique :

$$C^4H^4(C^{20}H^{14}O^6) + 2KHO^2 = C^{18}H^{14}O + C^2K^2O^6 + C^4H^6O^2.$$

Le diallylacétone est un liquide oléagineux, incolore, doué d'une odeur désagréable, bouillant à 174-175°.

On l'isole en épuisant le produit de la réaction par l'éther, distillant ce dernier et soumettant le résidu à la distillation fractionnée, après avoir éliminé l'alcool par des lavages à l'eau (Wolff).

DIACÉTONES

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{2n}H^{2n+2}O^4$
Atom. . . . . . . $C^nH^{2n+2}O^2 = C^nH^{2n+1}.CO.CO.C^nH^{2n+1}$.

On a donné le nom de *diacétones* à des corps qui renferment deux résidus carboniques ou *carbonyles*, C^2O^2. On ne connaît du reste que deux corps de cette nature, dérivés des acides gras, le *dibutyryle* et le *diisovaléryle*.

DIBUTYRYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{16}H^{14}O^4 = C^8H^6O^2(C^8H^8O^2)$
Atom. . . . . . . $C^8H^{14}O^2 = C^3H^7.CO.CO.C^3H^7$.

Ce corps a été préparé par Freund en attaquant le chlorure de butyryle $C^8H^7ClO^2$, par un amalgame de sodium renfermant 2 parties de mercure pour 1 partie de sodium. On introduit l'amalgame, en petits fragments, dans le chlorure et on favorise

la réaction en chauffant légèrement le mélange. Une fois la réaction commencée, elle continue d'elle-même, avec dégagement de chaleur. Lorsque la masse s'est épaissie, on la distille pour enlever l'excès de chlorure, on ajoute de l'eau au résidu, qui renferme du mercure et du butyryle impur. Ce dernier, qui surnage la liqueur aqueuse, est décanté, agité avec un soluté de carbonate de potassium et laissé pendant quelque temps en digestion avec du chlorure de calcium fondu, puis soumis à la distillation.

C'est un liquide jaunâtre, d'une odeur aromatique assez agréable, bouillant entre 245 et 260°. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^8H^7ClO^2 + Na^2 = 2NaCl + \left\{ \begin{array}{l} C^8H^7O^2 \\ C^8H^7O^2 \end{array} \right.$$

Il paraît se former aussi dans l'action du zinc sur un mélange de chlorure de butyryle et d'éther.

Chauffé avec une solution concentrée de potasse, il se dédouble en butyrate et en un liquide insoluble dans l'eau, doué d'une odeur de fruits très aromatiques. Soumis à la distillation fractionnée, ce produit passe de 175 à 185° et possède la composition du butyrone ; mais il a un point d'ébullition plus élevé que ce dernier corps et ne paraît pas susceptible de s'unir aux bisulfites alcalins.

Distillé avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, le dibutyryle fournit de l'acide butyrique et une substance résineuse brune (Freund).

DIISOVALÉRYLE.

Formules $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{20}H^{18}O^4 = C^{10}H^9O^2(C^{10}H^{10}O^2) \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{10}H^{18}O^2 = (CH^3)^2.CH.CH^2.C.COO.CH^2.CH(CH^3)^2. \end{array} \right.$

Obtenu par Brühl en soumettant à l'action du sodium le chlorure isovalérique, $C^{10}H^9ClO^2$, préalablement dissous dans 5 fois son volume d'éther.

Huile jaunâtre, bouillant en se décomposant partiellement à 270-280°, mais que l'on peut distiller sans altération à 210-220°, sous une pression de 80-100 millimètres.

En faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de diisovaléryle, acidifiée avec de l'acide acétique, on obtient un liquide bouillant à 220°, ayant pour formule $C^{20}H^{20}O^4$.

CHAPITRE IV

ACÉTONES ET OXYACÉTONES AROMATIQUES.

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Ces corps dérivent de deux acides organiques, l'un appartenant à la série grasse, l'autre à la série aromatique.

Dans la théorie aromatique, on admet qu'ils dérivent d'un radical alcoolique de la série grasse, uni à un radical de la série aromatique par l'intermédiaire du groupe carbonyle, et on leur donne pour formule générale

$$C^nH^{2n-8}O = C^nH^{2n-7}.CO.C^nH^{2n+1}.$$

Comme les acétones de la série grasse précédemment étudiés, ils s'obtiennent en soumettant à la distillation sèche un mélange de sels calciques. Par exemple, en distillant des quantités équimoléculaires de benzoate et d'acétate de calcium, on obtient l'acétophénone :

$$C^{14}H^5CaO^4 + C^4H^3CaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{16}H^8O^2.$$

On les prépare encore en faisant réagir un chlorure acide sur un radical organo-métallique :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^2H^3Zn = ZnCl + C^{16}H^8O^2.$$

Sous l'influence de l'amalgame de sodium, ils fixent de l'hydrogène pour se transformer en alcools secondaires $C^{2n}H^{2n-6}O^2$, et en pinacones $C^{2n}H^{2n-14}O^4$.

Oxydés par l'acide chromique, ils fournissent :

Tantôt de l'acide carbonique, de l'eau et l'acide aromatique correspondant :

$$C^{16}H^8O^2 + 4O^2 = C^{14}H^6O^4 + C^2O^4 + H^2O^2;$$

tantôt les deux acides organiques :

$$C^{18}H^{10}O^2 + 3O^2 = C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^4.$$

ACÉTOPHÉNONE.

Formules $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv. . . .} & C^{16}H^{8}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{2}[C^{12}H^{4}(-)]. \\ \text{Atom. . . .} & C^{8}H^{8}O = C^{6}H^{5}.CO.CH^{3}. \end{array} \right.$

Syn. : *Méthylbenzoyle — Acétylphényle — Acétylbenzol — Métylphénylacétone — Phénylmétylkétone.*

L'acétophénone, type d'une nombreuse classe d'acétones mixtes, a été découvert en 1857 par Friedel, en soumettant à la distillation un mélange de benzoate et d'acétate de calcium :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{4}O^{4} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{8}O^{2}.$$

Il prend encore naissance :

Lorsqu'on fait réagir le zinc-méthyle sur le chlorure de benzoyle (Popow) ;

En agitant avec de l'acide sulfurique à 75 % le phénylacétylène (Friedel et Balsohn), ou encore en chauffant le styrolène bromé avec de l'eau, à la température de 180° :

$$C^{16}H^{6} + H^{2}O^{2} = C^{16}H^{8}O^{2}$$
$$C^{16}H^{7}Br + H^{2}O^{2} = HBr + C^{16}H^{6}O^{2}.$$

En faisant bouillir avec de l'eau l'acide atropique bibromé (Fittig, Wurster) :

$$C^{18}H^{8}Br^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{2}O^{4} + C^{16}H^{8}O^{2}.$$

Enfin, on a encore observé sa formation, à côté de l'acide benzoïque, dans l'oxydation de l'éthylbenzine par l'acide chromique, en présence de l'acide acétique (Friedel, Balsohn).

D'ailleurs, la réaction de l'eau à 180°, en tubes scellés, sur le styrolène bromé, peut servir à la préparation de l'acétophénone en prenant pour point de départ l'éthylbenzine. En effet, cette dernière se transforme à peu près intégralement en bromure de styrolène, corps que la potasse alcoolique transforme aisément en styrolène bromé.

L'acétophénone se présente sous forme de lames cristallisées, fusibles à 20°,5 (Stædel, Kleinschmidt), bouillant à 198-199° (Friedel), à 202° (Fittig, Wurster), ayant pour densité 1,032 à 15° (Friedel).

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

L'acide chromique le transforme en acide carbonique, eau et acide benzoïque (Popow).

Traité par l'amalgame de sodium, il fixe de l'hydrogène et se change en alcool phényléthylique secondaire ou méthylphénylcarbinol :

$$C^{16}H^{6}O^{2} + H^{2} = C^{16}H^{16}O^{2}.$$

En même temps, il se forme une pinacone $C^{32}H^{18}O^{4}$:

$$2C^{16}H^{8}O^{2} + H^{2} = C^{32}H^{18}O^{4}.$$

Chauffé en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique et du phosphore, à 140-150°, pendant 8 à 10 heures, l'acétophénone fournit un corps cristallisé, ayant pour formule $C^{32}H^{16}O^2$. Le produit de cette réaction, purifiée par distillation fractionnée, puis par cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de cristaux tabulaires transparents, fusibles à 70°, distillant à 340-345°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, l'alcool bouillant ; il présente avec son générateur la même relation que la pinacoline avec l'acétone :

$$2C^{16}H^8O^2 + 2HI = H^2O^2 + I^2 + C^{32}H^{16}O^2.$$

Par une action plus prolongée, l'acide iodhydrique donne un carbure d'hydrogène $C^{32}H^{18}$, le diméthyldiphénylméthane, corps qui prend directement naissance lorsqu'on chauffe l'acétophénone avec du phosphore et de l'acide iodhydrique, à une température de 180° (Græbe).

A une température élevée, le chlore donne avec l'acétophénone des produits de substitution, dans lesquels il remplace l'hydrogène du groupe méthyle. Le brome, en solution sulfocarbonique, se comporte de la même manière.

Avec l'anhydride phosphorique, on obtient de la triphénylbenzine $C^{12}H^3(C^{12}H^5)^3$; si l'on opère en présence de l'ammoniaque, il se forme en même temps une base azotée $C^{48}H^{19}Az$, l'acétophénine (Engler, Heine).

En attaquant l'acétophénone par du cyanure de potassium en léger excès et en présence de l'eau, puis en ajouant de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme un produit brun, huileux, que l'acide chlorhydrique fumant transforme en un acide organique, ayant pour formule $C^{18}H^{10}O^6$, et, à 130°, en un dérivé chloré $C^{18}H^9ClO^4$ (Spriegel, Ticmann et Köbler).

Dérivés de l'acétophénone.

Acétophénine.

Formules { Équiv. . . . . $C^{48}H^{19}Az$.
Atom. . . . . $C^{24}H^{19}Az$.

Pour la préparer, on sature de gaz ammoniac 10 grammes d'acétophénone, puis on ajoute par petites quantités de l'anhydride phosphorique et l'on chauffe pendant 20 minutes au réfrigérant ascendant, dans un courant de gaz ammoniac. Après le refroidissement, on sature de nouveau d'ammoniaque, on ajoute de l'anhydride, et on combine ce traitement jusqu'à ce que l'on ait mis en dix fois environ un peu plus d'une molécule d'anhydride pour une molécule d'acétone. Le produit distillé, d'abord épais, ne tarde pas à prendre un aspect cristallin; traité par l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en une portion soluble et en une autre cristallisée, et le soluté filtré donne par concentration un sel cristallisé.

Pour en extraire la base libre, on verse la solution du sel dans un excès d'ammoniaque étendue: elle se précipite sous forme cristalline (Engler, Heine).

L'acétophénine cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles feutrées, fusibles à

130°, sublimables sans décomposition. Elle est très stable, car ses vapeurs, dirigées sur de la chaux sodée chauffée au rouge, n'éprouvent pas d'altération; l'acide chromique ne l'attaque que très difficilement.

C'est une base faible. Son chlorhydrate cristallise en petites tables que l'eau dédouble en acide chlorhydrique et en base libre.

Avec l'acide nitrique fumant, elle engendre un dérivé trinitré, $C^{48}H^{16}(AzO^4)^3Az$, qui cristallise dans l'éther en fines aiguilles jaunâtres.

Chloracétophénone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{17}ClO^2$.
Atom . . . . . $C^8H^{17}ClO = C^6H^5.CO.CH^2Cl$.

Syn. : *Chloracétylbenzol — Chloralcétylphényle.*

Produit de substitution obtenu par Græbe en faisant passer un courant de chlore dans de l'acétophénone porté à l'ébullition.

Il est en cristaux rhombiques, fusibles à 58-59°, bouillant à 244-245°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; ses vapeurs excitent le larmoiement et la lumière le colore rapidement en vert. Par oxydation, il fournit de l'acide benzoïque.

L'eau bouillante ne l'altère pas; mais sous pression, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste comme résidu un corps solide, bouillant à une haute température.

Avec l'acétate de potassium en solution alcoolique, on obtient un éther acétique. Le carbonate de potassium ou l'hydrate de plomb, en présence de l'eau, lui enlèvent également le chlore, ce qui fournit, entre autres produits, de l'alcool acétylphénylique.

L'*acétate acétylphénylique*, $C^{16}H^6O^2(C^4H^4O^4)$, fond à 44° et bout à 270°. Il se dépose dans l'alcool faible en grandes tables rhomboïdales, insolubles dans l'eau, douées d'une odeur aromatique et agréable, lorsqu'elles sont pures.

L'*alcool acétylphénylique*, $C^{16}H^8O^4$, que l'on prépare avec le chlorure ou par la saponification du sel précédent, possède une odeur agréable; il n'est pas dissous par les alcalis (Græbe).

Attaqué par le perchlorure de phospore, le chloracétophénone donne à l'ébullition du dichlorostyrol $C^{16}H^6Cl^2$.

Iso-indol.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{16}H^{7}Az = C^{16}H^{4}(AzH^{3})$.
Atom . . . . . . $C^{8}H^{7}Az = C^{6}H^{5}.C\begin{smallmatrix}\nearrow Az\\ \searrow CH^{2}\end{smallmatrix}$.

Ce corps prend naissance, en petite quantité, lorsqu'on fait bouillir l'acétophénone chloré avec de l'ammoniaque aqueuse :

$$C^{16}H^{7}ClO^{2} + AzH^{3} = HCl + C^{16}H^{4}(AzH^{3}) + H^{2}O^{2}.$$

Même réaction avec l'acétate acétylphénylique et l'ammoniaque alcoolique :

$$C^{16}H^{6}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4}) + 2AzH^{3} = C^{4}H^{3}(AzH^{4})O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{4}(AzH^{3}).$$

Lamelles fusibles à 194-195°, difficilement sublimables, solubles dans les dissolvants ordinaires; elles se déposent en brun dans l'acide acétique et en bleu dans l'alcool.

L'iso-indol se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré, mais l'eau le précipite sans altération de ce soluté. Il n'est pas attaqué à 100° par l'éther iodhydrique, ni par le chlorure d'acétyle, même à la température de 120°. Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il engendre une base jaune, fusible à 125° (Stædel, Kleinschmidt).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans le chloracétophénone, il se forme simultanément deux isomères, α et β, qui ne sont pas azotés et qui répondent à la formule $C^{32}H^{13}ClO^{4}$:

$$2C^{16}H^{7}ClO^{2} = HCl + C^{32}H^{13}ClO^{4}.$$

Le dérivé α cristallise en aiguilles fusibles à 117°, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther, que les agents oxydants transforment en acide benzoïque (Stædel, Rugheimer).

Le dérivé β est en cristaux fusibles à 154-155°, moins soluble que son isomère et plus difficilement attaquable par les oxydants.

Dichloracétophénol.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{6}Cl^{2}O^{2}$.
Atom . . . . . $C^{8}H^{6}Cl^{2}O^{2} = C^{6}H^{5}.CO.CHCl^{2}$.

Préparé par Dyckerhoff en faisant barboter du chlore dans de l'acétophénone bouillant. Si l'action est suffisamment prolongée, on observe la formation de chlorure de benzoyle et du dérivé $C^{32}H^{13}ClO^{4}$.

Liquide bouillant à 250-255°.

Bromacétophénone.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{16}H^7BrO^2$.
Atom. . . . . . $C^8H^7BrO = C^6H^5.CO.CH^2Br$.

Lorsqu'on ajoute peu à peu du brome dans un soluté sulfocarbonique d'acétophénone, puis que l'on fait passer un courant d'acide carbonique, on obtient finalement un produit fusible à 50°, irritant les yeux, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, insoluble dans l'eau.

Pour la préparation de ce corps, Molhau conseille la marche suivante : on dissout 100 grammes d'acétone dans 500 grammes d'acide acétique cristallisable et on introduit peu à peu dans le mélange, à la température ordinaire, 135,5 grammes de brome. Au bout d'une heure, alors qu'il n'y a pas encore de réaction apparente, on chauffe peu à peu au bain-marie ; dès que le mélange est décoloré, on cesse de chauffer, et on précipite par l'eau une masse huileuse, jaune, qui se prend en masse cristalline du jour au lendemain, tandis que le liquide surnageant se remplit lui-même de magnifiques prismes incolores de la même substance. On rassemble le tout sur un filtre, on essore et on dessèche les cristaux dans du papier buvard. Par cette méthode, on obtient jusqu'à 80 °/₀ du traitement théorique.

Le bromacétophénone se change en acide benzoïque sous l'influence du permanganate de potassium. Au contact de l'ammoniaque alcoolique, il donne à froid de l'iso-indol (Engler); avec la diméthylaniline, il engendre une base nouvelle ayant pour formule $C^{32}H^{17}AzO^2$.

Additionné à froid d'acide nitrique fumant, il forme un dérivé nitré $C^{16}H^6Br(AzO^4)O^2$, en atomes

$$C^6H^4(AzO^2).CO.CH^2Br,$$

qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 96°, solubles dans l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone, et que l'acide permanganique transforme en acide m-nitrobenzoïque (Hunnius).

En sa qualité de bromure acide, le bromacétophénone s'unit aux phénols pour engendrer des éthers phényliques.

Chauffé avec le phénol ordinaire, il ne donne pas lieu à un dégagement d'acide bromhydrique, mais avec le phénol-sodium, on peut préparer les deux composés suivants :

1° Un *éther phénylique* $C^{12}H^4O^2(C^{16}H^8O^2)$, en atomes

$$C^6H^5.CO.CH^2.OC^6H^5,$$

qui s'obtient en faisant bouillir au réfrigérant ascendant 40 p. de produit avec 100 centimètres cubes d'une solution alcaline de phénate de sodium, jusqu'à ce que l'odeur caractéristique du dérivé bromé ait disparu. Il se sépare, par le refroidissement, en un corps que l'on purifie dans l'alcool bouillant. Il fond à 72° et peut être distillé dans un courant de vapeur d'eau. La potasse en fusion le décompose en phénol et en méthylbenzoyle.

2° Un *éther phénylique paranitré*, qui se prépare en chauffant une solution aqueuse concentrée de p-nitrophénate de sodium avec 10 p. de méthylbenzoyle bromé, jusqu'à ce que le produit se prenne en une masse cristalline. Celle-ci cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 144°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique. Par réduction dans ces dissolvants, on observe la production d'une certaine quantité de paramidophénol, en même temps que le méthylbenzoyle est partiellement régénéré.

Avec la potasse en fusion, il donne du paranitrophénate de potassium et de l'acide benzoïque, dernier corps qui dérive évidemment du méthylbenzoyle primitivement formé (Mohlau).

Dibromacétophénone.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{16}H^6Br^2O^2$
Atom. . . . . $C^8H^6Br^2O = C^6H^5.CO.CHBr^2$.

Dérivé obtenu par Hennius en attaquant à froid par deux molécules de brome l'acétophénone dissous dans le sulfure de carbone, le chloroforme ou la ligroïne.

Petites tablettes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 36-37°, que le permanganate oxyde avec production d'acide benzoïque.

Chauffé avec de l'acétate de potassium, en présence de l'alcool, il donne un éther qui a pour formule $C^{16}H^6O^2(C^4H^4O^4)^2$.

Nitro-acétophénone.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{16}H^7AzO^6 = C^{16}H^7(AzO^4)O^2$
Atom. . . . . . $C^8H^7AzO^3 = C^6H^4(AzO^2).CO.CH^3$.

D'après Emmerling et Engler, il en existe deux variétés, l'une cristalline, l'autre sirupeuse.

On obtient la première modification en introduisant l'acétophénone dans l'acide nitrique fumant, avec la précaution de refroidir le mélange. Après 8 à 10 minutes, on verse la masse dans l'eau, ce qui détermine la précipitation d'une huile épaisse qui se concrète rapidement en une masse cristalline.

Ce composé, qui n'est pas susceptible de se convertir en indigo, fond à 80-81° (Buchka), et se transforme par oxydation en acide m-nitrobenzoïque. Il appartient donc à la variété *meta*.

Il se combine lentement à froid avec l'hydroxylamine, en donnant des aiguilles blanches, fusibles à 131-132°, qui représentent le ***m-nitrophénylméthylacétoxime***, $C^{16}H^8Az^2O^6$, corps isomère avec la ***nitrosométhylmétanitrobenzine***; ce corps, traité par l'iodure de méthyle, en présence de la potasse, fournit un dérivé méthylé $C^{18}H^{10}Az^2O^6$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 63-64° (Gabriel).

Le dérivé sirupeux prend naissance à chaud dans les conditions suivantes : on introduit 7 à 8 grammes d'acétophénone dans un ballon chauffé à 45-50° et con-

tenant 70 à 80 grammes d'acide nitrique; la température s'élève rapidement et il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses. Avant que la réaction soit trop énergique, on jette le contenu du ballon dans l'eau froide, laquelle sépare un liquide d'un jaune orangé, qui ne cristallise pas avec le temps.

Il est important d'atteindre et de ne pas dépasser la température indiquée; car, à une température plus basse, il se forme de la combinaison cristalline, et à une température plus élevée, on obtient des produits de substitution plus avancés, que l'eau sépare immédiatement sous forme solide.

Ce dérivé nitré sirupeux se transforme en indigo par déshydratation et par réduction :

$$2C^{16}H^7(AzO^4)O^2 - 2H^2O^2 - 2O^2 = C^{32}H^{10}AzO^4.$$

Pour effectuer cette importante synthèse, on chauffe l'acétophénone nitré dans une petite capsule, par portions de 8 à 10 grammes, jusqu'à décomposition commençante. Il faut modérer le feu, de manière à éviter un boursouflement trop considérable et à obtenir, après refroidissement, une masse dure, cohérente, résultant d'une déshydratation.

On ajoute au soluté chloroformique 40 à 50 grammes d'un mélange formé de 1 p. de chaux sodée, finement pulvérisée, et 9 p. de poudre de zinc; le tout étant converti en une bouillie homogène, on chasse le chloroforme à une douce chaleur, et on chauffe ensuite sur un bec de Bunsen, par portions successives, le mélange résiduaire, dans un tube bouché par un bout. Il se sépare un enduit de couleur foncée, que l'on peut déplacer par sublimation, et qui émet, pendant cette opération, les vapeurs violettes caractéristiques de l'indigo (Engler et Emmerling).

Acétophénone-anilide.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}AzO^2$
Atom. . . $C^{14}H^{13}AzO = C^6H^5.CO.CH^2.AzH(C^6H^5)$.

Syn. : *Méthylbenzoyle-anilide.*

En faisant réagir le métylbenzoyle bromé sur l'aniline, il se produit, suivant la température, de l'acétophénone-anilide ou du phényliso-indol.

On mélange dans une capsule de porcelaine des quantités équivalentes, soit deux parties d'acétone pour une partie d'aniline; on agite jusqu'à dissolution complète, en ayant soin de refroidir la capsule dans l'eau glacée. Au bout de quelques minutes, le mélange se prend en une masse cristalline, d'un jaune clair, que l'on pulvérise et que l'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique ordinaire : le liquide filtré abandonne par le refroidissement de petits prismes incolores représentant le corps cherché; il en reste une certaine quantité en solution, que l'on peut précipiter par la soude caustique.

Chauffé avec de la potasse caustique, l'acétophénone-anilide dégage l'odeur caractéristique de la phénylcarbylamine; il reproduit ses générateurs par réduction au moyen du zinc, en présence de l'acide acétique.

Le *chlorhydrate*, $C^{28}H^{13}AzO^2,HCl$, se prépare en faisant passer un courant d'acide

chlorhydrique dans un soluté éthéré de la base. Il est en cristaux prismatiques, décomposables par l'eau, surtout à chaud.

Le *bromhydrate* se prépare, soit en faisant réagir l'acétone bromé sur l'aniline, à la température ordinaire, soit en dissolvant la base dans l'acide bromhydrique, au voisinage de zéro. Sel peu soluble, décomposable par l'eau.

Le *dérivé acétylé*, $C^4H^2O^2(C^{28}H^{15}AzO^2)$, se forme lorsqu'on chauffe au réfrigérant ascendant un mélange équimoléculaire de base et de chlorure acétique, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique; on lave à l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool :

$$C^4H^3ClO^2 + C^{28}H^{15}AzO^2 = HCl + C^4H^2O^2(C^{28}H^{15}AzO^2).$$

Il est à prismes rhombiques, fusibles à 126-127°, insolubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool que dans l'éther et la benzine.

Le *dérivé benzoylé*, $C^{14}H^4O^2(C^{28}H^{15}AzO^2)$, se prépare d'une manière analogue. Prismes incolores, fusibles à 144-145°, pouvant être distillés sans décomposition, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le méthylbenzoylanilide, étant une amine secondaire, donne avec l'acide nitreux une *nitrosamine*, qui ne se forme toutefois qu'en solution alcoolique.

Le *nitrosométhylbenzoylaniline*, $C^{28}H^{12}(AzO^2)AzO^2$, en atomes

$$\begin{matrix} C^6H^5.CO.CH^2 \\ C^6H^5 \end{matrix} > Az.AzO,$$

se produit, en effet, lorsqu'on fait passer un courant d'acide nitreux dans la base mise en suspension dans de l'alcool à 95°, tant que la dissolution n'est pas complète. Dès que ce résultat est obtenu, on précipite par l'eau un liquide huileux, qui ne tarde pas à cristalliser et que l'on purifie à chaud dans l'alcool.

Aiguilles prismatiques, fusibles à 78°, insolubles dans l'eau, solubles dans les dissolvants ordinaires.

Ce dérivé nitrosé, qui se décompose lorsqu'on le chauffe, soit seul, soit avec de l'acide chlorhydrique ou de la soude caustique, se comporte comme les autres nitrosamines et fournit la réaction de Liebermann : il donne alors une belle coloration bleue, qui disparaît lorsqu'on ajoute une dissolution étendue de soude caustique, mais qui reparaît lorsqu'on agite le liquide au contact de l'air.

Si l'on fait passer l'acide nitreux dans du méthylbenzoylanilide, tenu en suspension, non plus dans l'alcool, mais dans de l'acide acétique bien refroidi, jusqu'à coloration verte, il finit par se déposer des lamelles qu'on lave avec de l'acide acétique étendu et que l'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Ce corps est le *nitrosométhylbenzoylnitranilide*, $C^{18}H^{11}(AzO^4)(AzO^2)AzO^2$.

Il est peu soluble dans l'alcool, même bouillant, facilement dans l'éther. Il se décompose à chaud, soit directement, soit en présence de la potasse alcoolique ou de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps sa solution alcoolique, légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique, il se dépose des cristaux jaunes de méthylbenzoylnitranilide :

$$C^{28}H^{11}(AzO^4)(AzO^2)AzO^2 + HCl = AzO^2Cl + C^{28}H^{12}(AzO^4)AzO^2,$$

dérivé nitré qui cristallise en aiguilles jaunes d'or, fusibles à 167°, ne se dissolvant

guère que dans l'acide acétique, et que l'acide nitreux transforme de nouveau en nitrosamine. Il fournit de l'acide benzoïque lorsqu'on le chauffe avec une solution aqueuse d'acide chromique. Réduit par le zinc et l'acide acétique, ou mieux encore par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se dédouble en méthylbenzoyle et p-phénylène-diamine :

$$C^{28}H^{12}(AzO^4)AzO^2 + 4H^2 = C^{16}H^8O^2 + C^{12}H^8Az^2 + 2H^2O^2.$$

Enfin, lorsqu'on ajoute peu à peu, à la température ordinaire, un volume d'acide nitrique fumant à un soluté de méthylbenzoylaniline dans l'acide acétique, il se produit une vive réaction ; en additionnant le mélange d'eau, il se dépose des cristaux jaunes que l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant.

C'est un dérivé dinitré, $C^{28}H^{11}(AzO^4)^2AzO^2$, qui se présente sous forme de prismes fusibles à 171-172°. Tandis que les agents oxydants le changent en acide benzoïque, les corps réducteurs le dédoublent en méthylbenzoyle et triamidobenzine (1 : 2 : 4) :

$$C^{28}H^{11}(AzO^4)^2AzO + 7H^2 = C^{16}H^8O^2 + C^{12}H^3(AzH^2)^3 + 4H^2O^2.$$

Acétophénone-méthylanilide.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{15}AzO^2$
{ Atom . . . $C^{15}H^{15}AzO = C^6H^5.CO.CH^2.Az(CH^3)(C^6H^5)$.

Il se prépare en ajoutant à une molécule de bromacétophénone deux molécules de diméthylaniline :

$$C^{16}H^7BrO^2 + 2C^{12}H^5Az(C^2H^3)^2 = C^{30}H^{15}AzO^2 + C^{12}H^5Az(C^2H^3)^3Br.$$

Il cristallise en gros prismes jaunes, fusibles à 120°, mais en se décomposant partiellement. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, un peu mieux dans la benzine et surtout dans les acides minéraux étendus ; l'eau le précipite de ces dernières solutions.

Il est facilement oxydable. Avec l'iodure de méthyle, il donne de l'iodacétophénine et de l'iodotriméthylaniline.

Son sel platinique, $C^{30}H^{15}AzO^2.HCl.PtCl^2$, en atomes

$$(C^{15}H^{15}AzO.HCl)^2PtCl^4,$$

se dissout dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement à l'état cristallisé.

Sa combinaison avec l'iodure de méthyle, $C^{30}H^{15}AzO^7,C^2H^3I$, est cristallisée ; traitée par l'oxyde d'argent, elle se transforme en une base méthylée très caustique.

Sulfocyanacétophénone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^7AzS^2O^2$
{ Atom. . . . . $C^9H^7AzSO = C^6H^5.CO.CH^2(CAzS)$.

Corps obtenu par Dyckerhoff en chauffant à l'ébullition une solution alcoolique d'acétophénone chloré avec du sulfocyanure de potassium :

$$C^{16}H^7ClO^2 + C^2AzS.SK = KCl + C^{18}H^7AzS^2O^2.$$

Aiguilles fusibles à 72-73°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide azotique le dédouble en acide carbonique, acides sulfurique et benzoïque.

Bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se convertit en un polymère très peu soluble dans les dissolvants ordinaires, fusible à 203-204°.

Thio-acétophénone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^8S^2$
{ Atom. . . . . $C^8H^8S = C^6H^5.CS.CH^3$.

Engler a préparé ce dérivé en abandonnant pendant six semaines de l'acétophénone avec une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammonium. Ce qui passe au-dessus de 200° est dissous à l'ébullition dans l'alcool : il se dépose par le refroidissement des cristaux aiguillés, fusibles à 119°,5, peu solubles dans l'alcool, facilement dans l'éther.

OXYACÉTOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^8O^4$
{ Atom. . . . . $C^8H^8O^2 = C^6H^5.CO.CH^2(OH)$.

Syn. : *Benzocarbinol.*

Cet oxyacétone a été préparé par Nencki en soumettant à l'oxydation le phénylglycol, $C^{16}H^{10}O^4$, au moyen de l'acide nitrique d'une densité de 1,36.

On le prépare en faisant bouillir le bromacétophénone avec de l'acétate de potassium, en solution alcoolique, et une lessive de soude.

Il cristallise dans l'eau chaude, ou dans l'alcool étendu, en gros prismes lamellaires, fusibles à 73-74°, contenant de l'eau de cristallisation. Il est peu soluble dans l'eau et la ligroïne, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

A chaud, il donne de l'essence d'amandes amères. Il se combine aux bisulfites alcalins; il est réduit par le nitrate d'argent ammoniacal, avec formation d'un précipité miroitant. En solution alcaline, il réduit à froid le sulfate de cuivre et

fournit un acide ayant pour formule $C^{16}H^8O^6$; en même temps, il se forme un peu d'acide benzoïque et d'acide benzoylformique, $C^{16}H^6O^6$.

L'*acétate*, $C^{16}H^6O^2(C^4H^4O^4)$, en atomes

$$C^8H^7O.C^2H^3O^2,$$

cristallise en tablettes fusibles à 47-49°,5, bouillant à 270°, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme (Hunnius, Græbe).

Le *benzoate*, $C^{16}H^6O^2(C^{14}H^6O^4)$, est en petites tablettes fusibles à 117°, très solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme.

DIOXYACÉTOPHÉNONES.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{16}H^8O^6$
Atom. . . . . . . $C^8H^8O^3 = (OH)^2.C^6H^3.CO.CH^3$.

1°

Résacétophénone.

Dérivé obtenu par Neneki et Sieber en chauffant un mélange de 10 parties de résorcine avec 15 parties d'acide acétique et autant de chlorure de zinc, à une température de 150°; on peut aussi chauffer directement avec le chlorure de zinc.

Le produit de la réaction est lavé à l'acide chlorhydrique faible, dissous dans une lessive de soude, précipité par l'acide chlorhydrique et purifié par cristallisation.

Lamelles ou aiguilles fusibles à 142°, très stables vis-à-vis des alcalis, se transformant à 170° en *résacétéine*, sous l'influence de l'acide acétique et du chlorure de zinc; leur soluté aqueux se colore en rouge par le perchlorure de fer.

Attaqué par 3 parties d'acide nitrique, le résacétophénone se change en un corps nitré, $C^{16}H^7(AzO^4)O^6$, qui cristallise en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 142°, et que les corps réducteurs, comme un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, transforment en *amidorésacétophénone*, $C^{16}H^9AzO^6$; en atomes,

$$(OH)^2.C^6H^2(AzH^2).CO.CH^3.$$

Le chlorhydrate de cet amide, $C^{16}H^9AzO^6HCl$, cristallise en prismes brillants, facilement oxydables à l'air.

La *résacétéine*, $C^{32}H^{12}O^8$, se prépare en chauffant pendant longtemps le résacétophénone avec 2 parties d'acide acétique et 3 parties de chlorure de zinc.

C'est une poudre rouge, amorphe, très soluble dans les acides acétique et chlorhydrique, ainsi que dans les alcalis, avec lesquels elle fournit un soluté rouge; le soluté sodique l'altère rapidement.

Avec le brome, on obtient un produit de substitution rouge; avec la limaille de zinc et l'ammoniaque, un produit de réduction jaune et amorphe.

La *combinaison chlorhydrique*, $C^{32}H^{12}O^8HCl + 2H^2O^2$, cristallise en prismes rouges, brillants.

La *combinaison sulfurique*, $(C^{32}H^{12}O^{8})^{2}S^{2}H^{2}O^{8}$, est en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau.

L'*acétofluorescéine*, $C^{48}H^{18}O^{10}$, prend naissance, en petite quantité, lorsqu'on chauffe à l'ébullition la résorcine avec l'acide acétique et le chlorure de zinc.

Elle est en aiguilles rouges, solubles dans les alcalis.

Son sulfate, $C^{48}H^{18}O^{10}.S^{2}H^{2}O^{8}$, cristallise en prismes microscopiques, à peine solubles dans l'eau.

2°

Quinacétophénone.

Corps préparé par Nencki et Schmidt en chauffant 10 parties d'hydroquinon avec 15 parties d'acide acétique et autant de chlorure de zinc, à une température comprise entre 140 et 145°.

Cristaux légèrement jaunâtres, ressemblant à du chlorure d'ammonium, fusibles à 202°, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'alcool, l'éther et les alcalis. La solution aqueuse donne, par le perchlorure de fer, une coloration bleue qui disparaît rapidement ; elle réduit la liqueur de Fehling.

TRIOXYACÉTOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{16}H^{8}O^{8}$
{ Atom. . . . . . . $C^{8}H^{8}O^{4} = (OH)^{3}.C^{6}H^{2}.CO.CH^{3}$.

Syn. : *Gallacétophénone.*

Obtenu par Nencki et Sieber en chauffant 10 parties de pyrogallol avec 15 parties de chlorure de zinc et autant d'acide acétique, à une température de 145-150°.

Corps fusible à 168°, soluble dans l'eau, susceptible de s'unir aux alcalis, notamment avec la potasse, pour donner un composé ayant pour formule :

$$C^{16}H^{8}O^{8}.KHO^{2}.$$

ACÉTONES $C^{18}H^{10}O^{2}$.

I

ÉTHYLPHÉNYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{10}O^{2}$
{ Atom. . . . . $C^{9}H^{10}O = C^{6}H^{5}.CO.C^{2}H^{5}$.

Syn. : *Propiophénone.*

Il a été préparé synthétiquement par Freund en faisant réagir le zinc-éthyle sur le chlorure de benzoyle :

$$C^{14}H^{5}ClO^{2} + Zn.C^{4}H^{5} = ZnCl + C^{18}H^{10}O^{2}.$$

On l'obtient également en attaquant par le sodium une solution éthérée de chlorure de benzoyle et d'iodure d'éthyle :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^5I + Na^2 = NaI + NaCl + C^{18}H^{10}O^2.$$

Lorsqu'on ajoute le métal au soluté, en refroidissant, on n'observe pas de réaction immédiate ; au bout de 48 heures, il s'est formé un dépôt d'iodure et de chlorure de sodium. L'éther abandonne alors à l'évaporation un produit liquide qui fournit à la distillation fractionnée, puis par des lavages à la potasse et à l'eau, un produit huileux, jaunâtre, passant à 205-210° (Bechi).

Enfin, on l'obtient encore lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de benzoate et de propionate de calcium (Barry) :

$$C^{14}H^5CaO^4 + C^6H^5CaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{18}H^{10}O^2.$$

C'est un liquide huileux, bouillant vers 210°, ayant pour densité 1,01 à 22°,5.

Il se combine au bisulfite de sodium. L'acide chromique le transforme en acide acétique et en acide benzoïque :

$$C^{18}H^{10}O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^{14}H^6O^4.$$

Dissous dans l'acide nitrique, il donne naissance à deux dérivés mononitrés : l'un solide et cristallisable, qui se forme principalement à basse température ; l'autre sirupeux, qui se produit à une température plus élevée.

Le premier cristallise en prismes fusibles à 100°. L'étain et l'acide chlorhydrique, en présence de l'alcool, le réduisent à l'état d'amidoéthylphénylacétone, $C^{18}H^9(AzH^2)O^2$:

$$C^{16}H^9(AzO^4)O^2 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{16}H^9(AzH^2)O^2.$$

II

MÉTHYLBENZYLACÉTONE

Formules { Equiv. . . . . . . $C^{18}H^{10}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^9H^{10}O = C^6H^5.CH^2.CO.CH^3$.

Obtenu par Radziszewski en distillant un mélange d'acétate et d'α-toluylate de calcium. Popow l'a préparé synthétiquement en faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure α-toluylique.

Liquide bouillant à 215°, ayant pour densité 1,010 à 3°.

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins ; il engendre par oxydation les acides acétique et benzoïque (Popow).

III

MÉTHYLACÉTOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{10}O^2$
{ Atom. . . . . $C^9H^{10}O = CH^3.C^6H^4.CO.CH^3$.

Bœttinger a préparé un dibromure répondant à cette formule en chauffant avec de l'eau l'acide dibromométhylatrolactique :

$$C^{20}H^{10}Br^2O^6 = C^2O^4 + C^{18}H^{10}O^2Br^2.$$

Ce dérivé, qui cristallise dans l'eau en larges lamelles fusibles à 55°, possède une odeur pénétrante et passe à la distillation avec la vapeur d'eau.

IV

ISOMÉTHYLTOLYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{10}O^2$
{ Atom. . . . . $C^9H^{10}O = CH^3.C^6H^4.CO.CH^3$.

Préparé synthétiquement par Michaelis en attaquant à l'ébullition, par le chlorure d'aluminium, un mélange de 10 parties d'anhydride acétique et de 40 parties de toluène.

C'est un liquide solidifiable à basse température.

Il donne avec le brome un dérivé dibromé, $C^{18}H^8Br^2O^2$, qui cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 100°, peu solubles à froid dans l'alcool, perdant son brome lorsqu'on le chauffe avec de l'acétate de potassium.

ACÉTONES $C^{20}H^{12}O^2$.

I

PROPYLPHÉNYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{12}O^2$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{12}O = C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CH^3$.

Syn. : *Propylbenzoyle.*

Il prend naissance dans la distillation sèche d'un mélange de butyrate et de benzoate de calcium (Schmidt, Fittig).

Burcker l'a préparé synthétiquement en attaquant par le chlorure d'aluminium un mélange de benzine et de chlorure de butyryle :

$$C^{12}H^6 + C^8H^7ClO^2 = HCl + C^{20}H^{12}O^2.$$

La réaction se fait à froid dans un ballon, en présence d'un grand excès de benzine. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé, on projette le tout, par petites portions, dans l'eau froide, l'acétone formé restant en solution dans la benzine.

Le rendement est satisfaisant, car on obtient une quantité de produit sensiblement égale au poids du chlorure de butyryle employé, tandis que la distillation des sels calciques est une opération peu avantageuse.

Le propylphénylacétone est un liquide bouillant à 220-222° (Schmidt), à 218-221° (Popow), ayant pour densité 0,99 à 15° (Schmidt, Popow).

Il ne se combine pas au bisulfite de soude; l'acide chromique le change en acides propionique et benzoïque (Schmidt et Fieber).

II

ISOPROPYLPHÉNYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{12}O^2$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{12}O = C^6H^5.CO.CH(CH^3)^2$.

Syn. : *Isopropylbenzoyle.*

Préparé par Popow en distillant un mélange d'isobutyrate et de benzoate de calcium.

Liquide bouillant à 209-217°, donnant par oxydation de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide benzoïque.

III

ÉTHYLBENZYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{12}O^2$
{ Atom. . . . . . . $C^{10}H^{12}O = C^6H^5.CH^2.CO.C^2H^5$.

Obtenu synthétiquement par Popow en attaquant par le zinc-éthyle le chlorure toluylique.

Liquide bouillant à 223-226°, incapable de s'unir aux bisulfites alcalins, donnant avec l'acide chromique de l'acide propionique et de l'acide benzoïque.

IV

MÉTHYLPHÉNYLÉTHYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{12}O^2$
{ Atom. . . . . . $C^{10}H^{12}O = C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CH^3$.

Corps préparé par Ehrlich en faisant bouillir pendant longtemps, dans l'alcool absolu, l'éther benzylactoacétique avec de la potasse caustique :

$$C^4H^4(C^{22}H^{12}O^6) + 2KHO^2 = C^{20}H^{12}O^2 + C^4H^6O^2 + C^2K^2O^6.$$

Il se forme encore lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange d'acétate et d'hydrocinnamate de calcium (Jackson).

Liquide bouillant à 235-236°, dont la densité est de 0,989 à 23°,5. L'acide chromide le change en acides carbonique, acétique et benzoïque.

Il se combine aux bisulfites alcalins. La combinaison sodique, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, a pour formule

$$C^{20}H^{12}O^2.S^2NaHO^6 + H^2O^2.$$

Il fournit avec le brome un dérivé bromé, $C^{20}H^{10}Br^2O^2$; en atomes,

$$C^6H^5.CHBr.CHBr.CO.CH^3.$$

ACÉTONES $C^{22}H^{14}O^2$.

I

ISOBUTYLPHÉNYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{22}H^{14}O^2$
Atom. . . . . $C^{11}H^{14}O = C^6H^5.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$.

Se prépare en distillant un mélange de benzoate et d'isovalérianate de calcium (Popow).

Liquide bouillant à 225-226°, ayant pour densité 0,993 à 17°,5.

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins et donne par oxydation, avec l'acide chromique, les acides acétique, isobutyrique et benzoïque.

II

ISOPROPYLBENZYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{22}H^{14}O^2$
Atom. . . . . $C^{11}H^{14}O = C^6H^5.CH^2.CO.CH(CH^3)^2$.

Liquide donnant par oxydation de l'acide isobutyrique et de l'acide benzoïque (Fuchs, Popow).

Parmi les dérivés qui se rapportent aux acétones de la formule $C^{2n}H^{2n-8}O^2$, on peut encore citer le dérivé tétrabromé

$$C^{26}H^{14}Br^4O^2,$$

correspondant à un acétone de la formule $C^{26}H^{18}O^2$ (Voy. Acétones $C^{2n}H^{2n-12}O^2$).

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-10}O^2$ et $C^{2n}H^{2n-12}O^2$.

ACÉTOCINNAMOME.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{10}O^2$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{10}O = CH^3.CO.CH : CH.C^6H^5$.

Syn. : *Benzylidène-acétone.*

La distillation sèche d'un mélange équimoléculaire de cinnamate et d'acétate de calcium fournit 35 pour 100 du poids du cinnamate d'un liquide oléagineux, que l'on peut séparer par distillation fractionnée en plusieurs produits, parmi lesquels se trouve l'acétocinnamome (Engler, Leist).

Ce corps prend également naissance, mais en moindre proportion, lorsqu'on applique la méthode de Boutlerow, méthode qui consiste à faire réagir les iodures d'alcools aromatiques sur les dérivés sodiques des aldéhydes.

Traité par le sodium, l'aldéhyde cinnamique ne donne lieu qu'à un faible dégagement gazeux, et l'on obtient une combinaison sodique, cristalline, que l'on chauffe à 120° avec de l'éther iodhydrique. Le produit de la réaction, soumis à la distillation, laisse passer l'acétocinnamome à 140-145°.

On n'arrive pas à un rendement plus satisfaisant en attaquant par le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique un mélange d'aldéhyde cinnamique et d'alcool méthylique, chauffé pendant 24 heures au réfrigérant ascendant. Il se forme bien encore ici de l'acétocinnamome, mais en quantité trop faible pour que ce procédé puisse être recommandé comme un moyen de préparation (Engler, Leist).

Il est préférable d'ajouter 10 p. de soude (10 %) dans un mélange formé de 10 p. d'essence d'amandes amères, 900 p. d'eau et 20 p. d'acétone. On laisse réagir le tout pendant deux ou trois jours, puis on agite avec de l'éther et l'on distille celui-ci dans le vide, pour entraîner l'acétone qui n'est pas entré en réaction.

L'acétocinnamome est en tablettes épaisses, très brillantes, fusibles à 41-42°, jouissant de la propriété de rester aisément en suspension. Il bout à 260-262°; sa densité est sensiblement égale à celle de l'eau. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, moins facilement dans la ligroïne; l'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge.

Il donne avec le bisulfite de soude une combinaison cristalline, ce qui permet de l'isoler à l'état de pureté.

Le chlore, le brome et l'acide azotique ne conduisent pas à des résultats nettement définis (Engler, Leist). Cependant, avec le brome, Claissen et Claparède ont obtenu un bromure, $C^{20}H^{10}O^2Br^2$, qui cristallise en courtes aiguilles, fusibles à 124-125°, peu solubles dans l'alcool froid, un peu mieux dans le chloroforme. L'oxydation du produit nitré brut, par l'acide chromique, a donné une notable quantité d'acide métanitrobenzoïque, accompagné de la variété *para*.

Par l'amalgame de sodium, on obtient un alcool solide, cristallisable, fusible vers 68°, paraissant résulter de la fixation de quatre équivalents d'hydrogène, et non

de deux, comme cela a lieu pour les autres acétones. Ce corps aurait pour formule $C^{20}H^{14}O^2$, en atomes

$$C^{10}H^{14}O = C^6H^5.CH^2CH \begin{smallmatrix} OH \\ CH^3 \end{smallmatrix}$$

Ce serait alors, si cette formule est exacte, l'*alcool phénylpseudobutylique*. Parmi les produits secondaires qui accompagnent l'acétocinnamome, Engler et Leist signalent la benzine, le toluène, un hydrocarbure bouillant à 119°, ayant pour formule $C^{10}H^6$ ou $C^{20}H^{12}$, enfin du styrol, identique avec celui que l'on extrait du styrax et se transformant en métastyrol sous l'influence de la chaleur.

Les portions distillant de 290 à 350° laissent déposer par le repos des cristaux tabulaires qui, purifiés par cristallisation dans l'éther, conduisent à la formule d'un carbure, $C^{2n}H^n$, probablement un polystyrol. Ce carbure, fusible à 117°, se forme en quantité notable dans la distillation sèche du cinnamate de calcium seul.

Les portions qui distillent au-dessus de 350° s'altèrent par de nouvelles distillations, s'épaississent, et l'on peut en isoler un liquide $C^{40}H^{18}O^2$, qui paraît dériver de deux molécules d'acétocinnamome par élimination d'une molécule d'eau, à la manière de l'oxyde de mésityle dérivé de l'acétone :

$$2C^{20}H^{10}O^2 = H^2O^2 + C^{40}H^{18}O^2$$

BENZYLIDÈNE MÉSITYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . $C^{26}H^{14}O^2 = C^{14}H^4(C^{12}H^{10}O^2)$
Formules { Atom. . . . $C^{13}H^{14}O = (CH^3)^2.C:CH.CO.CH:CH.C^6H^5$.

Corps préparé synthétiquement, par Claissen et Claparède, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange équimoléculaire d'oxyde mésitique et d'essence d'amandes amères :

$$C^{12}H^{10}O^2 + C^{14}H^6O^2 = H^2O^2 + C^{26}H^{14}O^2.$$

Liquide jaune clair, à odeur framboisée, bouillant à 178-179°, sous la pression de 14 millimètres.

Il donne avec le brome un tétrabromure, $C^{26}H^{14}O^2Br^4$, qui cristallise dans la ligroïne en prismes fusibles à 118°.

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-16}O^2$.

Les acétones de la formule $C^{2n}H^{2n-16}O^2$, en atomes

$$C^nH^{2n-16}O = (C^nH^{2n-7})^2.CO,$$

prennent naissance dans plusieurs circonstances :

1° Dans la distillation sèche des sels de chaux des acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$;

2° En faisant réagir un radical organo-métallique sur un chlorure acide :

$$C^{14}H^5ClO^2 + Hg^2 \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{array} \right. = C^{26}H^{10}O^2 + Hg^2C^{12}H^5Cl;$$

3° En chauffant un acide aromatique avec un carbure benzénique et de l'anhydride phosphorique :

$$C^{14}H^6O^4 + C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{26}H^{10}O^2;$$

4° Dans la réaction de l'oxychlorure $C^2O^2Cl^2$ sur les carbures $C^{2n}H^{2n-6}$, en présence du chlorure d'aluminium :

$$7C^{12}H^6 + C^6O^2Cl^2 = 2HCl + C^{26}H^{10}O^2;$$

5° Lorsqu'on oxyde les carbures de la formule $C^{2n}H^{2n-14}$:

$$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^2H^4)] + 2O^2 = H^2O^2 + C^{26}H^{10}O^2.$$

Ces acétones ne se combinent pas aux bisulfites alcalins; ils se comportent, vis-à-vis de l'amalgame de sodium, c'est-à-dire en présence de l'hydrogène naissant, comme les acétones $C^{2n}H^{2n-8}$.

Chauffés avec de l'acide iodhydrique, ils perdent leur oxygène et se convertissent par réduction en carbures $C^{2n}H^{2n-14}$.

I

BENZOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{10}O^2 = C^{14}H^6O^2[C^{12}H^4(-)]$
Atom. . . . . $C^{13}H^{10}O = C^6H^5.CO.C^6H^5$.

Syn. : *Benzone-Diphénylacétone*.

Le benzone ou benzophénone a été découvert par Péligot, obtenu à l'état de pureté par Chancel, étudié depuis par divers chimistes, notamment par Behr, Doer, Engler, Friedel, Linnemann, Pauly, Stædel, Zincke.

Il prend naissance :

Dans la distillation sèche du benzoate de calcium (Péligot, Chancel).

En faisant réagir le chlorure benzoïque, vers 180-200°, avec de la benzine et de la poudre de zinc (Grucarevic, Merz).

Lorsqu'on chauffe à 180-200° un mélange d'acide benzoïque, de benzine et d'anhydride phosphorique (Merz, Kollarits).

Dans la réation de l'oxychlorure de carbone sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium (Friedel).

Enfin, lorsqu'on soumet à l'oxydation le diphénylméthane (Zincke).

Pour le préparer, on soumet à la distillation du benzoate de chaux sec avec la dixième partie de son poids de chaux vive; il se condense dans le récipient un liquide fortement coloré que l'on soumet à la distillation fractionnée. Il passe d'abord de la benzine, un peu d'hydrure de benzoyle, mélangé d'un carbure analogue à la naphtaline. Vers 315°, on change de récipient et on recueille ce qui distille jusqu'à 323°. Ce dernier produit, qui ne tarde pas à cristalliser, est constitué par du benzone sensiblement pur.

Il est important de ne pas pousser la température au-dessus de 325°, car il passe alors des produits huileux, qui s'opposent à toute cristallisation.

On purifie le produit en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans un mélange d'alcool et d'éther. Le rendement est satisfaisant, car le sel calcique en fournit environ le quart de son poids.

Parmi les produits secondaires qui se forment dans cette opération, Kékulé et Franchimont ont signalé la présence d'une petite quantité d'anthraquinon, ainsi qu'un carbure $C^{28}H^{10}$, fusible à 45°, cristallisant dans la benzine en prismes brillants.

On peut encore préparer synthétiquement le benzophénone en faisant passer un courant d'oxychlorure de carbone dans de la benzine, à laquelle on ajoute par petites parties du chlorure d'aluminium ; ou encore en saturant à froid le carbure par l'oxychlorure et en ajoutant peu à peu au mélange du chlorure d'aluminium (Friedel).

L'oxydation du diphényléthane, $C^{26}H^{12}$, donne naissance à un corps ayant pour formule $C^{26}H^{10}O^2$, mais qui cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles à 21°. C'est une modification instable qui se transforme avec le temps en benzophénone ordinaire, fusible à 48°, de forme orthorhombique, transformation qui est immédiate au contact d'un cristal de benzophénone (Zincke).

Le benzophénone, cristallisé lentement dans un mélange éthéro-alcoolique, est en gros prismes rhombiques, pouvant atteindre jusqu'à deux ou trois centimètres de longueur. Il fond à 48-48°,5 Linnemann) et distille sans altération à 315° (Chancel), à 305° (Zincke), à 295° sous la pression de 0,741 (Linnemann); ses vapeurs sont inflammables; il possède une odeur agréable, éthérée, rappelant celle du benzoate d'éthyle. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé à 260°, avec de la chaux sodée, il se dédouble en benzine et en benzoate de potassium :

$$C^{26}H^{10}O^2 + KHO^2 = C^{12}H^6 + C^{14}H^5KO^4.$$

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, en solution alcoolique, il donne du mercaptan, $C^{52}H^{22}S^4$ (Pauly). Sous l'influence de l'hydrogène naissant, dégagé de l'amalgame de sodium, il fixe deux équivalents d'hydrogène et se transforme en *benzhydrol*, $C^{26}H^{12}O^2$.

Avec le zinc et l'acide sulfurique, en solution alcoolique, il y a production d'alcool de *benzopinacone*, $C^{52}H^{22}O^4$, puis de *benzopinacoline-α*, $C^{52}H^{20}O^2$, et enfin, par une action plus prolongée, de *benzopinacoline-β*.

La poudre de zinc seule fournit des hydrocarbures : le diphénylméthane, $C^{26}H^{12}$, le tétraphényléthane, $C^{52}H^{22}$, le tétraphényléthylène $C^{52}H^{20}$ (Staedel).

La transformation en diphénylméthane a lieu, en quantité presque théorique, sous l'influence de l'acide iodhydrique, en présence du phosphore :

$$C^{26}H^{10}O^2 + 4HI = 2I^2 + H^2O^2 + C^{26}H^{12}.$$

Le brome ne réagit point à froid sur le benzone. A la température de 150°, en vase clos, en opérant avec 20 grammes de brome pour 5 grammes d'acétone, il se fait un liquide sirupeux qui finit par se solidifier. Dissous dans l'alcool bouillant, ce

produit se dépose par le refroidissement en cristaux blancs, déliés, bouillant à 125° en se décomposant, ayant pour formule $C^{52}H^{18}Br^{2}O^{4}$. Traité par l'amalgame de sodium, ce dérivé perd son brome et devient huileux (Linnemann).

Lorsqu'on chauffe le benzone à 180°, pendant une quinzaine d'heures, avec du perchlorure de phosphore, on obtient un chlorure qui a pour formule $C^{26}H^{10}Cl^{2}$.

A froid, il se dissout dans les acides sulfurique et azotique, mais une addition d'eau le précipite en grande partie, sans altération. Toutefois, avec le premier de ces acides, on peut obtenir un dérivé sulfoné, ayant pour formule $C^{26}H^{8}S^{2}O^{6}$:

$$C^{36}H^{10}O^{2} + S^{2}H^{2}O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{26}H^{6}S^{2}O^{6}.$$

Dérivés du Benzophénone.

Chlorobenzophénone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{9}ClO^{2}$
Atom. . . . . $C^{13}H^{9}ClO = C^{6}H^{4}Cl.CO.C^{6}H^{5}$.

Obtenu synthétiquement par Merz et Kollarits en chauffant à 180-200° un mélange de benzine chlorée, d'acide benzoïque et d'anhydride phosphorique :

$$C^{12}H^{5}Cl + C^{14}H^{6}O^{4} = H^{2}O^{2} + C^{26}H^{9}ClO^{2}.$$

Il cristallise en larges aiguilles fusibles à 75°,5, bouillant au-dessus de 300°, peu solubles dans l'alcool froid et la ligroïne, très solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Chlorure de benzophenone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{10}Cl^{2}$.
Atom . . . . . $C^{13}H^{10}Cl^{2} = C^{6}H^{5}.CCl^{2}.C^{6}H^{5}$.

Dérivé obtenu par Behr en attaquant le benzophénone par le perchlorure de phosphore[1].

Liquide très réfringent, bouillant vers 305° en se décomposant partiellement, et à 220° seulement sous la pression de 671mm, ayant pour densité 1,225 à 18°,5 (Kékulé).

Traité par l'eau, surtout à chaud, il se dédouble en acide chlorhydrique et en benzophénone; avec l'acide sulfhydrique, il donne du *benzothiophénone*. L'argent lui enlève à chaud tout son chlore, d'où résulte un carbure $C^{52}H^{20}$, le *tétraphényléthylène*.

Le gaz ammoniac est sans action sur lui, même en solution éthérée et à une température de 120-150°. Par contre, l'ammoniaque alcoolique régénère l'acétone, du sel ammoniac et un peu de chlorhydrate d'éthylamine (Pauly).

1. *Der Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 751, 1870; Kékulé et Franchimont, 908, 1872.

Bromobenzophénone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{9}BrO^{2}$.
Atom. . . . $C^{13}H^{9}BrO = C^{6}H^{4}Br.CO.C^{6}H^{5}$.

Se prépare, comme le composé chloré correspondant, au moyen de la bromobenzine, de l'acide benzoïque et de l'anhydride phosphorique.

Cristaux fusibles à 81°5, pouvant être distillés sans décomposition (Merz, Kollaritz).

Dinitrobenzophénone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{2}$.
Atom . . . . $C^{13}H^{8}(AzO^{2})^{2}O = [C^{6}H^{4}(AzO^{2})]^{2}.CO$.

Ce dérivé a été préparé d'abord par Laurent et Chancel, en 1847, en attaquant le benzophénone par l'acide nitrique fumant. En réalité, deux dérivés isomériques, α et β, surtout le dernier, prennent naissance dans cette réaction (Stædel). On arrive au même résultat en attaquant le benzhydrol par l'acide azotique (Linnemann, Stædel). Lorsqu'on oxyde par l'acide chromique les deux isomères du dinitrophénylméthane, on obtient les dérivés α et γ (Doer, Stædel).

Le dinitrophénone-α se prépare en dissolvant le benzophénone dans 8 à 10 fois son poids d'acide nitrique refroidi; on élève ensuite lentement la température et on la maintient pendant quelque temps au voisinage de 60°. On précipite alors par l'eau, on lave le précipité et on le fait cristalliser dans l'acide acétique : il se dépose d'abord des aiguilles α, pu s des lamelles appartenant à la modification β (Stædel).

Bequemer conseille d'oxyder le dinitrodiphénylméthane avec de l'acide chromique, en solution acétique.

Il se présente sous la forme de cristaux aiguillés, qui fondent à 189-190°.

La modification β fond à 148-149° (Stædel), tandis que la modification γ, également cristallisable, ne fond qu'à 195-196° (Stædel).

Amidobenzophénone.

Formules { Équiv. . . . $C^{26}H^{11}AzO^{2} = C^{26}H^{9}(AzH^{2})O^{2}$.
Atom. . . . . $C^{13}H^{11}AzO = C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H^{4}(AzH^{2})$.

Syn. : *Benzoaniline.*

Préparé par Döbner en attaquant à l'ébullition par la potasse alcoolique la phtalylbenzoaniline [1].

Lamelles incolores, brillantes, fusibles à 124°, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

C'est une base capable de se combiner aux acides. Elle donne avec l'acide nitrique

1. *Liebig's Ann. der Ch. und Ph.*, 210, 268.

du p-benzoylphénol; avec le chlorure de zinc, le nitryle $C^{26}H^{9}Az$; avec le perchlorure de phosphore, un dérivé chloré ayant pour formule $C^{26}H^{10}ClAz$.

Le *sel platinique*, $C^{26}H^{11}AzO^{2}.PtCl^{2}$, en atomes

$$(C^{13}H^{11}AzO^{2})PtCl^{4},$$

cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau.

Le *sulfate* $(C^{26}H^{11}AzO^{2})^{2}S^{2}H^{2}O^{8}$, est en aiguilles peu solubles dans l'eau, même à chaud.

L'*acétamidobenzophénone*, $C^{30}H^{15}AzO^{4}$, se prépare en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'amidobenzophénone. Il est en longues aiguilles fusibles à 153°, insolubles dans l'eau et la ligroïne, solubles dans l'alcool et dans la benzine (Dœbner).

Le *benzoylphényluréthane*, $C^{32}H^{15}AzO^{6}$, en atomes

$$C^{16}H^{15}AzO^{3} = C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H^{4}.AzH.CO^{2}.C^{2}H^{5},$$

résulte de la combinaison de l'amidobenzophénone avec l'éther chloroformique.

Il est en lamelles fusibles à 189°, peu solubles dans l'eau chaude, encore moins dans le chloroforme et dans l'éther.

Avec le chlorure benzoïque, on obtient le *benzoylamidobenzophénone*, $C^{40}H^{16}AzO^{4}$, en atomes

$$C^{20}H^{15}AzO^{2} = C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H^{4}.AzH(C^{7}H^{5}O),$$

corps qui cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 152°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, davantage dans la benzine, surtout à chaud.

En faisant bouillir pendant plusieurs jours l'amidobenzophénone avec du sulfure de carbone et de l'alcool absolu, et en ayant soin d'ajouter un peu de potasse, on obtient des lamelles brillantes, fusibles à 166°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans les autres dissolvants. C'est la *benzophényl-thio-urée*, $C^{54}H^{20}S^{2}Az^{2}O^{4}$, en atomes

$$C^{27}H^{20}Az^{2}SO^{2} = [C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H^{4}.AzH^{2}]^{2}CS.$$

Lorsque l'on fait bouillir 10 grammes d'amidobenzophénone avec 8 grammes de chloroforme et de la potasse alcoolique, puis que l'on évapore l'alcool et que l'on dissout le résidu dans de l'eau, on extrait finalement par l'éther un nitryle, le *benzoylphénylisonitryle*, $C^{28}H^{9}AzO^{2}$, en atomes

$$C^{14}H^{9}AzO = C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H^{4}AzC.$$

Cristaux soyeux, d'une odeur très désagréable, fusibles à 118-119°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, que les alcalis dédoublent en acide formique et benzoaniline.

Le *benzophénylnitryle*, $C^{26}H^{9}Az$, en atomes

$$C^{13}H^{9}Az = C^{6}H^{5}\Big\langle \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ | \\ Az \end{matrix}$$

a été préparé par Dœbner en chauffant 1 partie d'amidobenzophénone avec 4 à 5 parties de chlorure de zinc. On fait fondre les cristaux, on les lave à l'eau, on les reprend par l'éther, puis par l'acide chlorhydrique, pour séparer l'amidobenzophénone.

Lamelles brillantes, fusibles à 118°, distillant à une haute température, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

Diméthylamidobenzophénone.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{15}AzO^2$.
Atom. . . . $C^{15}H^{15}AzO = C^6H^5.CO.C^6H^4.Az(CH^3)^2$.

Dérivé obtenu par Fischer en chauffant à 180° un mélange équimoléculaire d'acide benzoïque et de diméthylaniline avec de l'anhydride phosphorique (var. α).

Aiguilles fusibles à 38-39°, bouillant à 230-240°, très solubles dans l'alcool, moins dans la ligroïne, donnant avec les acides des sels peu stables.

Dœber a préparé un isomère (var. *para*) en le chauffant à 250° avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Il est en cristaux fusibles à 90°, susceptibles de s'unir intégralement avec l'éther méthyliodhydrique pour former un dérivé iodé, l'*iodure de trimétylamidobenzophénone*, corps qui prend directement naissance lorsqu'on chauffe à 100° l'amidobenzophénone avec de l'esprit de bois et de l'iodure de méthyle. Ce composé iodé est en cristaux brillants fusibles à 181°, peu solubles dans l'eau froide.

Diamidobenzophénone.

Formules { Équiv. . . . $C^{26}H^{12}Az^2O^2$
Atom . . . . . $C^{13}H^{12}Az^2O = [C^6H^4(Az^2H^2)]^2.CO$.

1° α — *Diamidobenzophénone.*

Otenu par Stædel et Sauer en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique l'α — dinitrobenzophénone.

Il est en cristaux fusibles à 172°, donnant par oxydation du dioxybenzophénone, $C^{26}H^{10}O^6$.

Il se combine avec l'acide chlorhydrique pour former un composé, $C^{16}H^{12}Az^2O^2.2HCl$, qui donne avec le chlorure d'étain un corps cristallisé ayant pour formule

$$C^{26}H^{12}Az^2O^2,2HCl + 2SnCl^2.$$

2° β — *Diamidobenzophénone.*

Préparé par Chancel en réduisant le β — dinitrobenzophénone à l'aide d'une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammonium. On peut aussi recourir à l'emploi du zinc et de l'acide chlorhydrique (Stædel).

Aiguilles jaunes, déliées, fusibles à 165°, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Il donne avec l'acide chlorhydrique le composé $C^{26}H^{12}Az^2O^2.2HCl$; avec le chlorure d'acétyle, un dérivé acétylé fusible à 226°,5, ayant pour formule $C^{34}H^{16}Az^2O^6$, en atomes

$$C^{17}H^{16}Az^2O^3 = [AzH(C^2H^3O).C^6H^4]^2.CO.$$

Tétranitrobenzophénone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{6}(AzO^{4})^{4}O^{2}$.
Atom. . . . . $C^{13}H^{6}O(AzO^{2})^{4}$.

Obtenu par Hædel en chauffant le tétranitrodiphénylméthane, en solution acétique, avec une quantité calculée d'acide chromique. Il est en petits cristaux fusibles à 225°, détonant à une température peu élevée; il est insoluble dans la benzine, très peu soluble dans l'acide acétique bouillant.

Tétraméthyldiamidobenzophénone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{34}H^{20}Az^{2}O^{2}$.
Atom. . . . . $C^{17}H^{20}Az^{2}O = CO[C^{6}H^{4}.Az(CH^{3})^{2}]^{2}$.

Le chlorure diméthylamidobenzoïque se forme par la combinaison directe de l'oxychlorure, $C^{2}O^{2}Cl^{2}$, avec la diméthylaniline; un excès de cette dernière agit sur le chlorure pour engendrer le diamidobenzophénone tétraméthylé, à une température de 120°. Le produit formé, qui est accompagné d'une matière bleue, est soumis à l'ébullition avec de l'eau pour chasser l'excès de base méthylée, puis traité par l'acide chlorhydrique, qui n'en dissout qu'une partie. Le soluté chlorhydrique, additionné de soude, donne un précipité qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, fusibles à 179°.

Le tétraméthyldiamidobenzophénone est soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'amalgame de sodium semble le transformer en un alcool secondaire $C^{34}H^{22}Az^{2}O^{2}$.

Il présente les caractères d'une base, car il se combine avec le chlorure de platine pour former un sel cristallisé, ayant pour formule $C^{34}H^{20}Az^{2}O^{2}.HClPtCl^{2}$, en atomes

$$CO\left\langle\begin{matrix}C^{6}H^{4}.Az(CH^{3})^{2}\\C^{6}H^{4}.Az(CH^{3})^{2}\end{matrix}\right. + 2HClPtCl^{4}.$$

L'iso-tétraméthyldiamidobenzophénone prend naissance, d'après Moro et Mickler, lorsqu'on attaque la diméthylaniline par le chlorure sulfométhylique trichloré, $C^{2}Cl^{3},S^{2}O^{4}Cl$.

Il se dépose dans l'éther en cristaux rhomboédriques, fusibles à 152°, solubles dans l'alcool. Il donne un chloroplatinate cristallisé ayant pour formule

$$C^{34}H^{20}Az^{2}O^{2}.2HClPt^{2}Cl^{4}.$$

En faisant réagir à froid l'oxychlorure de carbone sur la diéthylalinine, Mickler et Gradhmann ont obtenu le *tétraéthyldiamidobenzophénone*, sous forme de lamelles cristallines, fusibles à 95-96°.

Diphénylméthylène-aniline.

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{15}Az$.
Atom. . . . . $C^{19}H^{15}Az = (C^6H^5)^2.C.Az(C^6H^5)$.

Directement soumis à l'action de l'ammoniaque, le benzophénone ne donne lieu à aucun dérivé. Par contre, le chlorure, $C^{26}H^{10}Cl^2$, se prête très bien à des substitutions de restes amidés.

En mélangeant une molécule de ce chlorure avec quatre molécules d'aniline sèche et en refroidissant, le produit brunit et se prend en une masse cristalline; cette dernière est successivement traitée par l'eau, qui dissout du chlorhydrate d'aniline, puis par de l'éther qui abandonne à l'évaporation de petites tablettes quadrangulaires, ordinairement jaunâtres. Le même corps est précipité par l'addition d'alcool à la solution éthérée.

Il cristallise dans l'alcool absolu bouillant en belles lames quadratiques, d'un jaune citron, facilement solubles dans la benzine, l'aniline, le sulfure de carbone.

La solution éthérée, saturée à l'ébullition, laisse déposer, par un refroidissement lent, de grands cristaux orthorhombiques, presques cubiques (Sauer).

Il fond à 109° et distille au voisinage de 360° (Pauly). C'est le dérivé phénylique du benzoylanilide de Laurent et Gerhardt.

L'eau ne le décompose pas, même à la température de 180-200°; mais les acides le dédoublent en aniline et en benzophénone; le chlorure platinique agit de la même manière.

En remplaçant l'aniline par la méthylaniline, et en opérant comme ci-dessus, le produit de la réaction est encore le même; on obtient seulement du diphénylméthylène-aniline Quant au résidu méthylique, il ne se dégage pas à l'état de chlorure de méthyle, mais il transforme la moitié de la méthylaniline en diméthylaniline.

L'éthylaniline se comporte d'une manière analogue.

La diméthylaniline ne réagit sur le chlorure de benzophénone qu'à la température du bain-marie. En opérant comme pour l'aniline, le soluté éthéré fournit des croûtes cristallines jaunâtres, ainsi qu'une eau mère visqueuse qui abandonne, en présence de l'alcool, de nouveaux cristaux au bout de quelques jours. On obtient ainsi des aiguilles aplaties, concentriques, fusibles à 132°, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther que la diphénylméthylène-aniline, mais facilement solubles dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone.

C'est une base énergique résultant de l'action d'une molécule de chlorure sur trois molécules de diméthylaniline, répondant à la formule $C^{42}H^{21}Az$:

$$C^{26}H^{10}Cl^2 + 3C^{16}H^{11}Az = 2(C^{16}H^{10}Az.HCl) + C^{42}H^{21}Az.$$

Le *chlorhydrate*, l'*azotate* et le *sulfate* sont liquides.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{42}H^{21}Az.HClPt^2,$$

se dépose par refroidissement de sa solution alcoolique en aiguilles aplaties, jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante et même dans l'alcool.

Le soluté aqueux d'un rouge foncé, que l'on obtient à l'aide du produit brut de la réaction, fournit beaucoup de diméthylaniline par l'action de la potasse. Cette amine étant chassée par distillation avec de la vapeur d'eau, l'éther enlève au résidu un corps cristallisé en lamelles incolores, verdissant à l'air, donnant avec le chlorure de platine un sel pulvérulent, jaune, peu soluble, ayant pour composition

$$C^{34}H^{24}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

Pauly pense que cette seconde base est un produit de polymérisation de la diméthylaniline.

Diphénylméthylène-toluidine.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{17}Az$
{ Atom . . . . . $C^{20}H^{17}Az = (C^6H^5)^2.CAz)C^6H^4.CH^3)$.

Obtenue en faisant réagir une molécule de chlorure de benzophénone sur trois molécules de toluidine solide (*para*). Pour l'isoler, on traite par l'éther le produit de la réaction.

Huile épaisse, jaune, assez réfringente, incristallisable, distillant au delà de 360°, que les acides dédoublent en para-toluidine et en benzophénone.

Diphénylméthylène-naphtylamine.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{46}H^{17}Az$
{ Atom. . . . . . . $C^{23}H^{17}Az = (C^6H^5)^2.CAz(C^{10}H^7)$.

Elle cristallise de sa solution éthérée en belles lames rhombiques, d'un jaune d'or.

Les acides la dédoublent en naphtylamine et en benzophénone.

Thiobenzophénone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{10}S^2$
{ Atom. . . . . $C^{13}H^{10}S = C^6H^5.CS.C^6H^5$.

Lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique de benzophénone une solution également alcoolique saturée de sulfhydrate d'ammonium, puis que l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, il finit par se déposer à la longue une masse blanche, cristalline, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce corps est une *triobenzopinacone*, sorte de mercaptan fusible à 151°, ayant pour formule $C^{52}H^{22}S^4$, en atomes

$$C^{26}H^{20}(SH)^2 = [(C^6H^5)^2.CH.S]^2.$$

Il se forme d'abord du thiobenzophénone, lequel est ensuite attaqué par l'acide sulfhydrique :

$$C^{26}H^{10}O^2 + S^2H^2 = H^2O^2 + C^{26}H^{10}S^2$$
$$2C^{26}H^{10}S^2 + S^2H^2 = S^2 \quad + C^{52}H^{22}S^4.$$

En faisant réagir sur le chlorure de benzophénone une solution saturée de sulfhydrate d'ammonium, on arrive au même résultat.

Par évaporation des eaux mères alcooliques, on isole une petite quantité de thiobenzophénone.

Le thiobenzophénone cristallise dans l'éther en petites aiguilles incolores, fusibles à 146°,5.

Il se forme plus facilement en attaquant le chlorure de benzophénone par une solution alcoolique de sulfure de potassium :

$$C^{26}H^{10}Cl^2 + 2SK = 2KCl + C^{26}H^{10}S^2.$$

Lorsqu'on traite le benzophénone, dissous dans l'alcool, par un courant d'acide sulfhydrique, en laissant l'action se prolonger, ou que l'on ajoute simplement de l'acide chlorhydrique dans un mélange de sulfhydrate d'ammonium et de thiobenzophénone, celle-ci se transforme encore en mercaptan, fusible à 151°. Ce composé donne avec le cuivre, par réduction, du tétraphénylétliane, tandis que le thiobenzophénone n'est pas attaqué dans les mêmes circonstances.

Une solution d'acide chromique, dans l'acide acétique cristallisable, transforme le thiobenzophénone en benzophénone.

Acide benzophénone-disulfonique.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{26}H^{20}S^4O^{14}$
{ Atom. . . . . . . $C^{13}H^{20}S^2O^7 = CO(C^6H^4.SO^3H)^2$.

Ce corps a été obtenu par Stædel en chauffant lentement le benzophénone avec de l'acide sulfurique. On sature avec de la baryte et on purifie le sel barytique, $C^{26}H^{18}Ba^2S^4O^{14}$, en le faisant cristalliser dans l'eau [1].

Les sels de potassium et de sodium sont très solubles dans l'eau et cristallisent mal. Avec la potasse en fusion, ils donnent de l'acide paraoxybenzoïque, du phénol, de l'acide dioxybenzoïque.

L'acide libre est incristallisable.

Lorsque l'on traite le sel sodique, le benzophénone-disulfite de sodium, par le perchlorure de phosphore, on obtient le chlorure correspondant, $C^{26}H^8S^4O^{10}Cl^2$, en atomes

$$C^{13}H^8S^2O^5Cl^2 = CO(C^6H^4.SO^2Cl)^2.$$

Ce chlorure, d'abord liquide, se solidifie peu à peu. Il cristallise dans l'éther en prismes microscopiques, solubles dans le sulfure de carbone. Il fond à 121°,5. Le perchlorure de phosphore en excès le convertit en un tétrachlorure amorphe, fusible à 128-129°, peu soluble dans l'alcool, soluble dans le chloroforme (Beckmann).

L'acide sulfurique fumant transforme le benzophénone en *benzosulfophénone*, $C^{26}H^8S^2O^6$, en atomes

$$SO^2(C^6H^4)^2.CO,$$

corps peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, cristallisant en aiguilles

1. W. Stædel, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. VII, 253.

fusibles à 186-187°. Chauffé sous pression avec de l'eau, il se convertit en un amas d'aiguilles jaunes de même composition, mais fondant seulement à 175° (Beckmann)[1].

OXYBENZOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{26}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{6}O^{2})$
{ Atom. . . . . . . $C^{13}H^{10}O^{2} = C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H^{4}.OH$.

Syn. : *Para-Benzoïphénol.*

Ce corps prend naissance dans plusieurs circonstances :

Lorsque l'on chauffe une molécule de phénol avec deux molécules de chlorure de benzoyle et que l'on ajoute, vers la fin de l'opération, un peu de poudre de zinc (Grucarevic, Merz).

En traitant l'amidobenzophénone par l'acide azoteux (Dœbner).

Lorsqu'on fait réagir le trichlorure $C^{14}H^{5}Cl^{3}$ sur le phénol, en présence de la poudre de zinc (Dœbner, Stackmann).

Pour le préparer, Dœbner recommande d'opérer ainsi qu'il suit :

On chauffe 30 grammes de phénol avec 45 grammes de chlorure benzoïque, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique ; on ajoute encore 45 grammes de chlorure et l'on chauffe pendant plusieurs heures à 180°, en ajoutant de temps en temps de petits morceaux de chlorure de zinc bien secs. L'éther formé est traité par la potasse alcoolique; on évapore le soluté, on reprend le résidu par l'eau et on précipite l'oxybenzophénone par un courant d'acide carbonique. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles, dans l'acide acétique en prismes fusibles à 134°, sublimables à une haute température. Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable. Comme le phénol, il est soluble dans les alcalis et précipité par les acides.

Fondu avec de la potasse caustique, à une température aussi basse que possible, se dédouble en benzine et en acide oxybenzoïque :

$$C^{26}H^{10}O^{4} + KHO^{2} = C^{12}H^{6} + C^{14}H^{5}KO^{6}.$$

Lorsqu'on chauffe une molécule de phénol avec un peu moins de deux molécules de chlorure benzoïque, il se dégage de l'acide chlorhydrique; lorsque le dégagement cesse et que l'on ajoute un peu de zinc, l'acide chlorhydrique se dégage de nouveau. A la distillation, il passe d'abord une substance qui se concrète en masses feuilletées, puis une huile jaunâtre, assez mobile; enfin, une huile foncée, moins fluide, qui se solidifie bientôt partiellement. Ce dernier corps, dissous dans l'alcool éthéré, fournit des lamelles cristallines qui représentent un *benzoate de benzoylphénol*, $C^{40}H^{14}O^{6}$, en atomes

$$C^{40}H^{14}O^{5} = C^{6}H^{5}.CO.C^{6}H^{2}.OC^{2}H^{5}O.$$

1. Même recueil, t. VI, 1112, et t. VIII, 992.

Ce benzoate cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à 112°,5, très peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, l'acide acétique cristallisable. La potasse alcoolique le décompose à 100° pour donner, entre autres produits, de l'acide benzoïque (Grucarevic, Merz).

Dœbner et Stackmann ont indiqué l'existence d'un *acétate*,

$$C^{30}H^{12}O^{6} = C^{26}H^{8}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4}),$$

qui cristallise en longues aiguilles, fusibles à 81°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther et la benzine.

DIOXYBENZOPHÉNONES.

I

Symétriques.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{26}H^{10}O^{6} \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{13}H^{10}O^{3} = CO \begin{matrix} \diagup C^{6}H^{4}.OH \\ \diagdown C^{6}H^{4}.OH. \end{matrix} \end{cases}$$

1° *Ortho-dioxybenzophénone* (Salicylphénol).

Obtenu par Michael en chauffant à 115-120° l'acide salicylique avec du phénol et du chlorure d'étain.

On lave à l'eau chaude le produit de la réaction, on le dissout dans la soude et on le précipite par l'acide carbonique. Le précipité est redissous dans la lessive de soude, précipité de nouveau par l'acide carbonique et purifié par cristallisation dans la benzine.

Il cristallise en prismes brillants, jaunes, fusibles à 143-144°. Il est peu soluble dans l'eau chaude, davantage dans l'alcool et la benzine.

Il se combine au chlorure stannique en donnant des aiguilles d'un jaune clair. Avec l'amalgame de sodium, on obtient l'alcool-phénol $C^{26}H^{12}O^{6}$.

2° *Para-dioxybenzophénone* (var. α).

Cet isomère se forme lorsqu'on oxyde les éthers du dioxyphénylméthane par l'acide chromique, en solution acétique, par exemple les éthers acétique et benzoïque (Gail, Stædel).

L'aurine, chauffée avec de l'eau, à une température de 220-250°, se dédouble en phénol et dioxybenzophénone (Caro, Græbe) :

$$C^{32}H^{15}O^{6} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{6}O^{2} + C^{26}H^{10}O^{6}.$$

Même réaction avec la rosaniline et l'eau à 270° (Liebermann), ou encore en fondant avec 4 parties de potasse caustique la phénolnaphtaline; mais, dans ce cas, on observe la formation d'acide benzoïque (Bæyer, Burkhardt) :

$$C^{40}H^{14}O^{6} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{26}H^{10}O^{0}.$$

La solution aqueuse, concentrée et chaude, dépose par le refroidissement des aiguilles fusibles à 206° (Bæyer), à 210° (Gail, Stædel), très solubles dans l'alcool

méthylique, l'éther, l'acétone, l'acide acétique, à peine solubles au contraire dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il se dissout également dans les alcalis, mais le soluté est précipité par l'acide carbonique. Le perchlorure de fer ne colore pas ces dissolutions.

Fondu avec de la potasse caustique, il donne de l'acide para-oxybenzoïque et du phénol, comme la variété β.

L'amalgame de sodium le réduit et le soluté prend une coloration rouge. L'acide chlorhydrique donne un soluté jaune qui laisse précipiter à l'ébullition une matière rouge, laquelle se dissout dans une lessive de soude avec une coloration violette.

Lorsqu'on dissout 5 parties de dioxybenzophénone dans 30 parties d'alcool ordinaire et que l'on ajoute 6 parties de brome dans 10 parties d'acide acétique, il se dépose des cristaux fusibles à 213-214°, peu solubles dans les dissolvants, ayant pour formule $C^{26}H^6Br^4O^6$ et répondant par conséquent à un dérivé tétrabromé; en atomes,

$$C^{13}H^6Br^4O^3 = CO.(C^6H^2Br^2.OH)^2.$$

L'*éther diméthylique*,

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} C^{26}H^{10}O^6,$$

se prépare en attaquant le dioxybenzophénone par une lessive alcoolique de soude et l'éther méthyliodhydrique, ou encore en oxydant par un soluté acétique de permanganate de potassium l'acide anisique (Bœsler).

Aiguilles fusibles à 144°, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{26}H^{10}O^6)$, se prépare d'une manière analogue, au moyen d'un soluté de potasse alcoolique et d'iodure d'éthyle (Gail, Stædel).

Cristaux fusibles à 146-147°, soluble dans les alcalis.

L'*éther diéthylique*,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{26}H^{10}O^6,$$

a été obtenu par Beck et Stædel en oxydant par une solution acétique d'acide chromique l'éther dioxydiphénylméthane. On l'obtient également en traitant le dioxybenzophénone par la potasse et l'éther éthyliodhydrique (Gail, Stædel).

Lamelles fusibles à 131°, insolubles dans les alcalis.

Le *diacétate*, $C^{26}H^6O^2(C^4H^4O^4)^2$, cristallise en longues aiguilles, fusibles à 148° (Bæyer, Burkhardt), à 152° (Gail, Stædel).

Il est très soluble dans l'acide acétique, l'acétone, la benzine et l'alcool bouillant.

L'éther correspondant tétrabromé, $C^{26}H^2Br^4O^2(C^4H^4O^4)^2$, se prépare avec l'anhydride acétique et le dioxybenzophénone tétrabromé (Bæyer, Burkhardt).

Le *dibenzoate*, $C^{26}H^6O^2(C^{14}H^6O^4)^2$, est en lamelles brillantes, fusibles à 181-182°, très peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, un peu mieux dans l'acide acétique et dans la benzine, surtout à chaud (Gail, Stædel).

3° *β-Dioxybenzophénone.*

Corps obtenu par Stædel et Sauer en attaquant par l'acide azoteux le β-diamidobenzophénone.

Petites aiguilles fusibles à 161-162°, plus solubles dans l'eau que celles de la

variété α, très solubles dans l'alcool, se dédoublant sous l'influence de la potasse fondante en phénol et en acide para-oxybenzoïque.

Le *diacétate*,

$$C^{34}H^{14}O^{10} = C^{26}H^{6}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2},$$

cristallise dans l'alcool en lamelles qui fondent à 89-90°.

Le *dibenzoate*,

$$C^{54}H^{18}O^{10} = C^{26}H^{6}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2},$$

se dépose dans l'alcool en lamelles soyeuses, fusibles à 101-102°.

II

Dissymétriques.

4° *Benzopyrocatéchine.*

Le *dibenzoate* se prépare en chauffant 32 parties de dibenzoate de pyrocatéchine avec 28 parties de chlorure benzoïque, à une température de 120° :

$$C^{12}H^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2} + C^{14}H^{5}ClO^{2} = HCl + C^{26}H^{6}O^{2}(C^{14}H^{5}O^{4})^{2}.$$

On saponifie ensuite cet éther, comme il sera dit plus loin, à propos de la benzorésorcine (Dœbner).

Aiguilles groupées concentriquement, retenant encore un équivalent d'eau, après avoir été desséchées sur de l'acide sulfurique, fusibles à 145°, solubles dans l'alcool, à peine solubles dans l'eau froide.

Les solutions alcalines ont une couleur jaune foncé; le soluté ammoniacal réduit à froid les sels d'argent et donne à chaud un précipité miroitant d'argent métallique.

Le dibenzoate, cristallisé dans un mélange éthéro-alcoolique, est en gros prismes, fusibles à 95°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine (Dœbner).

5° *Benzorésorcine.*

On obtient son éther dibenzoïque en traitant une molécule de dibenzoate de résorcine par deux molécules de chlorure benzoïque et un peu de chlorure de zinc, à une température comprise entre 100 et 120°. On fait bouillir dans l'eau le produit brut de la réaction, on ajoute de la potasse alcoolique, puis on précipite par un courant d'acide carbonique et on enlève l'oxyacétone par le sulfure de carbone; on achève la purification au moyen de l'alcool dans lequel la benzorésorcine est plus soluble que la dibenzorésorcine.

La benzorésorcine cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles incolores, dans la benzine en aiguilles jaunâtres groupées en faisceaux. Elle est en outre soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique; elle se dissout dans les solutions alcalines, d'où les acides la précipitent à l'état cristallisé. Elle fond à 144° et le perchlorure de fer colore sa solution alcoolique en rouge foncé.

Le *dibenzoate de benzorésorcine* $C^{26}H^{6}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$, en atomes

$$C^{27}H^{18}O^{5} = C^{13}H^{8}O^{3}(C^{7}H^{6}O)^{2},$$

produit immédiat de l'action du chlorure benzoïque sur le benzoate de résorcine,

se prépare également au moyen de la benzorésorcine et du chlorure benzoïque. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, facilement dans l'acide acétique. Il cristallise dans un mélange d'alcool et d'acide acétique en gros prismes incolores, fusibles à 141° (Dœbner et Stackmann).

TRIOXYBENZOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{10}O^{8}$
Atom. . . $C^{13}H^{10}O^{4} = OH.C^{6}H^{4}.CO.C^{6}H^{3}(OH)^{3}$.

Obtenu par Michael[1] en chauffant à 195-200° un mélange à poids égaux de résorcine et d'acide salicylique.

Ce corps cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune pâle, qui entrent en fusion à 133-134°. Il est très soluble dans l'alcool bouillant et dans la benzine; insoluble à froid dans une lessive étendue de soude, mais il s'y dissout à chaud et le soluté précipite par l'acide carbonique.

HEXAOXYBENZOPHÉNONE

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{10}O^{14}$
Atom. . . . . $C^{13}H^{10}O^{7} = CO[C^{6}H^{2}(OH)^{3}]^{2}$.

On connaît l'anhydride de ce corps, l'*anhydropyrogallolacétone*, $C^{26}H^{8}O^{12}$, que l'on obtient en décomposant la phtaléine pyrogallique (*Galléine*) par la potasse caustique. Il se produit en même temps de l'acide benzoïque :

$$C^{40}H^{12}O^{14} + H^{2}O^{2} + H^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{26}H^{8}O^{12}.$$

Poudre d'un brun rougeâtre, à peine soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool et l'acétone, mais non dans le chloroforme et la benzine ; la lessive de soude la dissout avec une coloration d'un rouge foncé. Elle ne fond qu'à une haute température. L'amalgame de sodium la réduit en présence de l'acide acétique.

Le *tétracétate* $C^{42}H^{18}O^{20} = C^{26}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}$, en atomes

$$C^{21}H^{16}O^{10} = C^{13}H^{4}(C^{2}H^{3}O^{2})^{4}O^{2},$$

se prépare en faisant bouillir l'anhydropyrogallolacétone avec de l'acétate de soude et de l'anhydride acétique. Il donne dans la benzine des cristaux fusibles à 257° (Buchka)[2].

1. *Berichte der Deutsch. Chem. Gesells.*, t. XIV, 658.
2. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, 209, 270.

ACÉTONES $C^{28}H^{12}O^2$

I

Phényltolylacétone

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{12}O^2$
Atom. . . . $C^{14}H^{12}O = C^6H^5.COC^6H^4.CH^3$ }

Syn. : *Crésyle-phénylacétone.*

On a décrit trois isomères répondant à cette formule, les variétés *ortho, méta* et *para.*

1° Ortho-phényltolylacétone.

Obtenu par Kollarits et Merz en chauffant avec de l'anhydride phosphorique un mélange d'acide benzoïque et de benzine, à une température de 200°.

Ador et Rilliet traitent à froid l'acide orthotoluylique par le perchlorure de phosphore et chauffent au bain-marie le chlorure ainsi obtenu avec de la benzine et du chlorure d'aluminium.

C'est un liquide bouillant à 315-316° (K. et M.), qu'une longue ébullition transforme en anthracène, sans trace d'anthraquinon; la transformation est plus facile en présence de la limaille de zinc.

L'acide chromique le change en acide ortho-benzoylbenzoïque, tandis qu'un mélange oxydant de manganèse et d'acide sulfurique fournit de l'anthraquinon.

A 120°, il est attaqué par le chlore avec formation d'un dérivé chloré de l'anthraquinon, $C^{28}H^8Cl^2O^2$.

Le *dioxyphényltolylacétone* $C^{28}H^{12}O^6$, en atomes

$$C^{14}H^{12}O^3 = (OHC^6H^3.CH^3).CO.C^6H^4.OH,$$

prend naissance, en même temps que le phénol, d'après Græbe et Caro, lorsqu'on chauffe l'acide rosolique avec de l'eau, à une température de 220-250° :

$$C^{40}H^{16}O^6 + H^2O^2 = C^{28}H^{12}O^6 + C^{12}H^6O^2.$$

Il se présente sous forme de cristaux fusibles à 200°, solubles dans l'eau, surtout à chaud.

Le *diacétate*, $C^{28}H^8O^2(C^4H^4O^4)^2$, est en aiguilles fusibles à 148-150°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'acide acétique (Græbe, Caro).

Le *diméthylamidotolylphénylacétone*, $C^{32}H^{17}AzO^2$, en atomes

$$C^{16}H^{17}AzO = C^6H^5.CO.C^6H^3(CH^3).Az(CH^3)^2,$$

se forme lorsqu'on attaque par l'anhydride phosphorique un mélange d'acide benzoïque et de diméthyl-ortho-toluidine.

Il cristallise dans la ligroïne en prismes fusibles à 67°, bouillant à 350-360° (Fischer).

2° Méta-phényltolylacétone.

Obtenu par Ador et Rilliet en traitant l'acide m-toluylique par le perchlorure de phosphore, ce qui fournit un chlorure bouillant à 118°, que l'on traite par la benzine et le chlorure d'aluminium. Le produit brut, soumis à la distillation, passe de 305 à 311°; au-dessus de cette température, on isole de l'anthraquinon, que l'on peut transformer en alizarine.

Maintenu pendant 8 jours à l'ébullition avec de l'eau, il ne subit aucune altération.

Réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore, il donne un carbure $C^{28}H^{14}$, bouillant à 268-269°, sous la pression de 0,725, et ne se solidifiant pas à 10°.

3° Para-phényltolylacétone.

Il se forme dans plusieurs circonstances :

Lorsqu'on chauffe de l'acide benzoïque avec du toluène et de l'anhydride phosphorique, à une température de 180-200°. Il est alors accompagné d'un produit liquide, qui n'est autre chose que de l'orthophényltolylacétone (Kollarits, Merz);

Dans l'oxydation du para-benzyltoluène, $C^{28}H^{14}$, en atomes

$$C^6H^5.CH^2(C^6H^4(CH^3)$$

(Plascuda et Zincke):

En chauffant au rouge un mélange de benzoate et de toluylate de calcium (Radziszewski);

En chauffant du chlorure de benzoyle avec du toluène et du zinc, à la température de 180-200° (Gruarevic et Merz);

En attaquant au bain-marie le chlorure p-toluylique par la benzine et le chlorure d'aluminium (Ador et Rilliet).

Pour le préparer, on chauffe à 200-220° 5 parties d'acide benzoïque avec 4 parties de toluène, 3 parties d'anhydride phosphorique et 4 parties de sable. Après 8 à 10 heures de chauffe, on distille le produit et on fait cristalliser dans un mélange éthéro-alcoolique ce qui passe à 300-315° (Thorner) [1].

On peut encore prendre pour point de départ l'acide toluylique, obtenu par l'oxydation du xylène au moyen de l'acide nitrique étendu. On le traite à froid par le perchlorure de phosphore, ce qui fournit un chlorure bouillant à 224-226°, que l'on chauffe au bain-marie avec de la benzine et du chlorure d'aluminium. On purifie le produit par des lavages à l'eau et à la soude et l'on recueille ce qui passe à la distillation, vers 311-312°, sous une pression de $0^m,72$ (Ador et Rilliet).

Obtenu par ce dernier procédé, le p-phényltolylacétone cristallisé dans l'alcool et l'éther en grosses aiguilles fusibles à 50°; celui qui provient de l'acide benzoïque et du toluène est fusible à 55° et en cristaux de forme hexagonale; par oxydation du para-benzyltoluène, on obtient des cristaux à un pan, fusibles à 59-60°. Si l'on fond les cristaux hexagonaux et si l'on y ajoute alors un cristal à un pan, la masse se solidifie et ne fond plus qu'à 59-60° (Bodewig, Zincke).

Ce p-phényltolylacétone est très peu soluble à froid dans la ligroïne et dans l'alcool, très soluble au contraire dans l'éther et la benzine.

1. *Liebig's Ann. der Ch. und Pharm.*, 189-84.

Traité par les alcalis ou par la chaux sodée, vers 170°, il se transforme en acide toluylique, fusible à 177-178°, et en benzine.

Chauffé avec de l'eau, à l'ébullition, pendant une huitaine de jours, il ne perd pas d'eau; mais si l'on fait passer ses vapeurs à travers un tube chauffé au rouge, contenant de la poudre de zinc, on obtient du benzyltoluène :

$$C^{28}H^{12}O^2 = H^2O^2 + C^{28}H^{10}.$$

L'hydrogène naissant, dégagé de l'amalgame de sodium, le transforme en phényltolylcarbinol. Avec le zinc et l'acide chlorhydrique, en solution alcoolique, il y a formation de deux pinacolines de la formule $C^{56}H^{24}O^2$ (Thörner).

Chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il est réduit et ramené à l'état de para-phényltoluène (Behr, Dorp) ; on arrive au même résultat au rouge, avec de la limaille de zinc.

Enfin, il donne des produits de substitution avec le chlore et l'acide nitrique fumant.

Le *chlorure parabenzoylbenzylique*, $C^{28}H^{11}ClO^2$, en atomes,

$$C^6H^5.CO.C^6H^4.CH^2Cl,$$

se forme par l'action du chlore à une température de 95-110° (Thörner).

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, ce dérivé monochloré se présente sous la forme de beaux prismes incolores, fusibles à 97-98°. Il est soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, le toluène, moins soluble dans l'alcool froid et dans l'éther; l'addition d'un peu d'eau à son soluté alcoolique le sépare en longues aiguilles brillantes. Il se sublime en aiguilles aplaties, brillantes, qui fondent déjà à 94°.

Chauffé avec de l'eau, il se décompose. Bouilli avec une dissolution alcoolique de nitrate d'argent, il donne un précipité de chlorure d'argent.

Le *chlorure de p-benzoylbenzylène*, $C^{28}H^{10}Cl^2O^2$ en atomes

$$C^6H^5.CO.C^6H^4.CHCl^2,$$

se forme par l'action du chlore à une température de 130-140° (Thörner).

Il cristallise dans l'alcool en lamelles nacrées fusibles à 94-95°, sublimables en lamelles qui commencent à se liquéfier vers 86°. Il est insoluble dans l'eau bouillante, qui est sans action sur lui, soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'alcool bouillant.

Chauffé à l'ébullition avec une lessive alcaline, il donne de l'acide pbenzoylbenzoïque; avec le nitrate d'argent, à 150-160°, en présence de l'alcool, il y a formation de chlorure d'argent.

Le *trichlorure p-benzoylbenzoïque*, $C^{28}H^9Cl^3O^2$, en atomes.

$$C^6H^5.CO.C^6H^4.CCl^3,$$

s'obtient aussi à l'aide du chlore, mais à une température de 150-160° (Thörner).

Il cristallise dans l'acide acétique en lames soyeuses, fusibles à 111°, insolubles dans l'eau, solubles dans la benzine, l'alcool bouillant, l'acide acétique glacial.

Par une ébullition prolongée avec une solution alcaline, il se dédouble en

chlorure et en acide para-benzoyl-benzoïque; l'eau seule, vers 180°, détermine la même transformation.

Chauffé avec du perchlorure de phosphore, il fournit un *dérivé pentachloré* $C^{28}H^{9}Cl^{5}$, en atomes

$$C^6H^5.CCl^2C^6H^4CCl^3,$$

qui cristallise dans l'éther en tables rectangulaires, fusibles à 79-80°, très solubles dans la benzine et dans l'acide acétique cristallisable. Chauffé avec de la potasse ou traité par l'acide azotique, ce dérivé donne de l'acide p-benzoyl-benzoïque.

Le *nitrotolylphénylacétone*, $C^{28}H^{11}(AzO^4)O^2$, se produit lorsqu'on attaque le phényltolylacétone par l'acide nitrique froid et fumant (Plascuda, Zinck), ou encore en traitant à chaud par l'acide nitrique, d'une densité de 1,4, le p-benzyltoluène.

Larges feuillets cristallins fusibles à 126-127°, facilement sublimables, très solubles dans la benzine, le chloroforme, l'acide acétique glacial.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il engendre un dérivé amidé, l'*amidophényltolylacétone*, $C^{28}H^{11}(AzH^2)O^2$, corps très soluble dans l'alcool et dans l'éther, dont les sels prennent une apparence gommeuse à la dessiccation (Milne).

Le dinitrophényltolylacétone, $C^{28}H^{10}(AzO^4)^2O^2$, en atomes

$$C^{14}H^{10}(AzO^2)^2O = C^6H^4(AzO^2).CO.C^6H^3(AzO^2).CH^3,$$

prend naissance lorsqu'on chauffe le dinitro-p-benzyltoluène avec de l'acide nitrique (Plascuda, Zincke).

Cristaux aiguillés, épais, jaunes, fusibles à 126-127°, assez solubles dans la benzine et le chloroforme, un peu moins dans l'éther.

Longtemps chauffé avec de l'acide chromique, il se transforme en acides acétiques p-nitrobenzoïque, dinitrobenzoylbenzoïque.

Le *trinitrophényltolylacétone*, $C^{28}H^{9})AzO^4)O^2$, a été préparé par Plascuda et Zincke en attaquant le p-phényltolylacétone par le mélange nitro-sulfurique.

Petits cristaux jaunes, fondant à 165°, non sublimables.

II

PHÉNYLBENZYLACÉTONE

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{12}O^2$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{12}O = C^6H^5.CO.CH^2.C^6H^5$.

Syn. : *Hydrobenzyle — Désoxybenzoïne — Oxyde de stilbène — Benzoylbenzylacétone.*

La désoxybenzoïne a été découverte par Zinin, en 1863, en faisant réagir l'hydrogène naissant sur la benzoïne.

Elle a été considérée par Grimaux comme l'anhydride du glycol stilbénique :

$$C^{28}H^{14}O^4 - H^2O^2 = C^{28}H^{12}O^2.$$

Mais les recherches postérieures n'ont pas confirmé cette assertion. En effet, elle prend naissance dans la distillation sèche d'un mélange de benzoate et de phényl-

acétate de calcium, ce qui en fait un benzoylbenzylacétone ; traitée par le perchlorure de phosphore, elle fournit, non le chlorure stilbénique, mais du stilbène chloré, de même que l'acétone ordinaire donne avec le même réactif un propylène chloré. D'ailleurs, le corps qu'elle engendre par hydrogénation régénère de la désoxybenzoïne par oxydation, ce qui en fait un alcool secondaire. En outre, les anhydrides de ce glycol et de ses isomères, obtenus par l'action de l'acide sulfurique, sont isomériques et non identiques avec la désoxybenzoïne.

Le phénylbenzylacétone prend naissance dans plusieurs réactions :

Lorsqu'on chauffe au rouge un mélange de benzoate et d'α. toluylate de calcium (Radziszewski) ;

En traitant une solution alcoolique de benzoïne, $C^{28}H^{12}O^{4}$, ou de chlorobenzoyle, $C^{28}H^{10}Cl^{2}O^{2}$, par le zinc et l'acide chlorhydrique (Zinin);

Dans l'attaque par le chlorure d'aluminium d'un mélange de benzine et de chlorure α-toluylique (Græbe, Bungener);

En chauffant de la benzoïne avec de la limaille de zinc; du stilbène bromé $C^{28}H^{11}Br$ avec de l'eau, à la température de 180°; ou encore en oxydant à froid l'hydrate de toluylène, $C^{28}H^{14}O^{2}$, avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,50 (Limpricht, Schwanert);

Enfin, lorsqu'on attaque le benzyle, $C^{28}H^{10}O^{4}$, par une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammonium (Zinin), ou de sulfhydrate de sulfure de potassium (Jena).

On le prépare ordinairement en chauffant pendant six heures un volume de bromostilbène avec quatre volumes d'eau, à une température de 180-190°. On le purifie par cristallisation dans l'alcool (Limpricht, Schwanert).

Il est sous la forme de tablettes fusibles à 54-55°, passant à la distillation à 310-315° (Radziszewski).

Chauffé à 180° avec de l'acide iodhydrique, il donne par réduction du stilbène $C^{28}H^{12}$ et du dibenzyle $C^{28}H^{14}$.

L'amalgame de sodium le réduit également, avec production d'une pinacone $C^{56}H^{26}O^{4}$ et d'hydrate de toluylène $C^{28}H^{14}O^{2}$.

Oxydé par l'acide nitrique d'une densité de 1,20, il fournit du benzyle, du nitrobenzyle et de l'acide p-nitrobenzoïque.

Avec le perchlorure de phosphore, il y a formation de stilbène chloré, $C^{28}H^{11}Cl$.

Il est vivement attaqué par les halogènes, surtout par le brome, avec lesquels il donne des produits de substitution.

Lorsqu'on l'abandonne à air libre avec une dissolution alcoolique de potasse, il engendre de l'acide benzoïque et du *benzamarone*, $C^{140}H^{56}O^{8}$ (Zinin).

Dérivés du phénylbenzylacétone

Dichlorodésoxybenzoïne.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{10}Cl^{2}O^{2}$
{ Atom . . . . $C^{14}H^{10}Cl^{2}O = C^{6}H^{5}.CCl^{2}.CO.C^{6}H^{5}$.

Il présente la composition et les réactions du *chlorobenzyle*, corps obtenu par Zinin en attaquant le benzyle par le perchlorure de phosphore :

$$C^{28}H^{10}O^{4} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + C^{28}H^{10}Cl^{2}O^{2}.$$

Par évaporation lente, il se dépose de sa solution éthérée en grands prismes rhomboïdaux, transparents et incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et dans 10 p. d'alcool froid à 85°.

Il fond à 65° et cristallise par le refroidissement en larges tables rhomboïdales; fondu sous l'eau, vers 70°, il reste volontiers en surfusion.

Traité à l'ébullition par l'acide nitrique, ou une solution alcoolique de nitrate d'argent, il régénère le benzyle. La potasse alcoolique le dédouble en acide benzoïque et en essence d'amandes amères.

Bromodésoxybenzoïne.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{11}BrO^{2}$
{ Atom . . . . . $C^{14}H^{11}BrO = C^{6}H^{5}.CO.CHBr.C^{6}H^{5}$.

Dérivé obtenu par Limpricht et Schwanert en attaquant par le brome une solution éthérée de désoxybenzoïne.

Il fond à 50°; il est très soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

Chauffé avec de l'eau, à la température de 160°, il se dédouble en benzine, désoxybenzoïne et acide bromhydrique. Tout son brome est précipité à l'état de bromure d'argent, lorsqu'on le traite par une solution alcoolique de nitrate d'argent.

Dibromodésoxybenzoïne.

Formules { Équiv . . . . . . $C^{28}H^{10}Br^{2}O^{2}$
{ Atom . . . . . . $C^{14}H^{10}Br^{2}O = C^{6}H^{5}.CO.CBr^{2}.C^{6}H^{5}$.

Prend naissance lorsqu'on traite un soluté éthéré de désoxybenzoïne par un excès de brome (Limpricht et Schwanert, Zinin).

Il est en prismes fusibles à 110-112°, très solubles dans l'éther et l'alcool bouillant, dans 8 p. d'alcool à 85°.

Avec l'eau, à la température de 160°, il se dédouble en benzyle et en acide bromhydrique.

Réduit par le zinc et l'acide bromhydrique, son soluté alcoolique donne à la fois de la désoxybenzoïne et de l'hydrate de toluylène.

Nitrodésoxybenzoïne.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{11}(AzO^4)O^2$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^{11}(AzO^2)O$.

Préparé par Golubew en ajoutant, par très petites portions, de la désoxybenzoïne dans de l'acide nitrique fumant, refroidi dans un mélange réfrigérant. On précipite par l'eau le produit de la réaction, on lave le précipité à l'eau, puis à l'éther, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Prismes fusibles à 140-142°, se dissolvant dans 597 p. d'eau froide, dans 22 p. d'alcool, très solubles dans l'éther, assez solubles dans le toluène et dans l'acide acétique, surtout à chaud. Ils se colorent en violet sous l'influence de la potasse caustique.

Dinitrodésoxybenzoïne.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{10}(AzO^4)^2O^2$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^{10}(AzO^2)^2O$.

Lorsqu'on ajoute par petites parties de la desoxybenzoïne dans de l'acide nitrique d'une densité de 1,51, au voisinage de zéro, il se forme trois isomères. Après des lavages à l'éther, à l'alcool et à la benzine, pour enlever des produits résineux, on dissout le résidu dans l'alcool bouillant, additionné d'acide acétique. Il se dépose par le refroidissement de gros prismes jaunes qui appartiennent à la modification γ, puis un mélange des modifications α et β, qu'on sépare au moyen de l'alcool (Golubew).

Ces isomères prennent également naissance lorsqu'on dissout dans l'acide nitrique, d'une densité de 1,48, le produit obtenu dans la préparation du dérivé mononitré.

Isomère α.

Petites aiguilles jaunâtres, solubles dans 50 p. d'alcool à 95° et dans 12 p. seulement du même alcool bouillant, très solubles dans la benzine, surtout à chaud, beaucoup moins dans l'éther.

Il fond à 112-114°. Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il fournit de l'isodinitrobenzyle, ainsi que les acides m-et p-nitrobenzoïque.

Isomère β.

Grosses aiguilles jaunes fondant à 124-125°, solubles dans 780 p. d'alcool froid et 24 p. d'alcool bouillant, moins solubles dans la benzine que les aiguilles α.

Il donne par réduction, avec l'étain et l'acide chlorhydrique, une substance cristalline, qui fond à 280°, et dont le sel platinique a pour formule,

$$C^{28}H^{10}(AzH^2)^2.2HClPt^2Cl^4.$$

Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il ne fournit point d'isodinitrobenzyle, mais seulement de l'acide m-nitrobenzoïque.

Isomère γ.

Grosses aiguilles jaunes, fusibles à 154-155°, solubles dans 1497 p. d'alcool froid, et 53 p. seulement d'alcool bouillant à 95°.

Il donne par l'étain et l'acide chlorhydrique une base cristalline, qui fond au-dessus de 280°. Le soluté acétique d'acide chromique ne donne que de l'isodinitrobenzyle.

Amidodésoxybenzoïne.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{28}H^{11}(AzH^2)O^2$
Atom. . . . . . . $C^{14}H^{11}(AzH^2)O$.

Corps qui prend naissance lorsqu'on attaque par l'étain et l'acide chlorhydrique soit le nitrobenzyle, soit la nitrodésoxybenzoïne.

Aiguilles minces fondant à 95°, solubles dans 300 p. d'eau bouillante, très solubles dans l'alcool bouillant.

Le *chlorhydrate*, $C^{28}H^{13}AzO^2.HCl$, est en aiguilles assez solubles dans l'eau chaude; 1 p. se dissout dans 396 p. d'eau froide. Il est également peu soluble dans l'alcool.

Le *sulfate* $(C^{28}H^{13}AzO^2)^2S^2H^2O^8$, est en lamelles fusibles au-dessus de 230°, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Benzamarone.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{140}H^{56}O^8$
Atom. . . . . . . $C^{70}H^{56}O^4$.

Lorsqu'on abandonne pendant une quinzaine de jours un mélange de 100 p. de désoxybenzoïne et de 100 p. de potasse caustique dans 11 p. d'alcol à 90°, on obtient finalement des aiguilles fusibles à 125°, insolubles dans l'éther, solubles dans 35 p. d'acide acétique bouillant, dans 1130 p. d'alcool à 97° et dans 157 p. seulement à la température de l'ébullition.

Par une ébullition prolongée avec de la potasse alcoolique, le benzamarone se dédouble en désoxybenzoïne et en *acide amarique*, dont le sel de potassium a pour formule $C^{92}H^{40}K^2O^{12} + 2Aq$. L'acide libre, $C^{92}H^{42}O^{12}$, est cristallin, perd 4 équivalents d'eau à 125°; à 140°, il fond de nouveau, perd 3 équivalents d'eau, redevient solide et ne fond plus qu'à 155° (Zinin). A l'ébullition avec de la soude avec les homologues de l'alcool, on obtient les homologues de l'acide amarique. C'est ainsi qu'avec l'alcool isobutylique, on prépare l'acide isobutylamarique, $C^{100}H^{50}O^{12}$, etc.

OXYPHÉNYLBENZYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}O^4$
Atom. . . $C^{14}H^{12}O^4 = C^6H^5.CH(OH).CO.C^6H^5$.

Syn. : *Benzoïne.*

Ce composé, qui se rencontre parfois dans le résidu de la rectification de l'essence

d'amandes amères brute, a été signalé pour la première fois par Strange sous le nom de *camphoïde* ou camphre d'essence d'amandes amères. Boutron et Robiquet ont observé sa formation dans le traitement de l'essence brute par le chlore ou par une solution concentrée de potasse, dernier procédé mis en pratique par Liebig et Wœhler, lesquels ont donné à ce produit le nom de *benzoïne;* mais le rendement était toujours très irrégulier. C'est Zinin qui a démontré que la présence de l'acide cyanhydrique était nécessaire et qui a donné un procédé régulier de préparation.

Il suffit en effet de traiter l'essence brute, contenant 7 à 8 pour 100 d'acide cyanhydrique, avec une solution alcoolique saturée de potasse : le liquide se prend en masse, souvent au bout de quelques minutes seulement.

Comme la quantité d'acide cyanhydrique est variable dans l'essence brute, il faut faire un essai préalable sur une petite quantité du liquide et n'employer celui-ci que si le mélange prend rapidement une consistance cristalline. Dans le cas contraire, il vaut mieux recourir à l'essence pure et la traiter par une solution alcoolique faible de cyanure de potassium. Quant à la manière dont le cyanure alcalin agit pour polymériser l'essence, elle est encore inexpliquée. Les cyanures de mercure, de zinc, ne jouissent pas de cette propriété.

La benzoïne est purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante, puis dans l'alcool, de manière à l'obtenir parfaitement incolore.

Elle prend naissance dans plusieurs autres réactions :

Lorsqu'on reduit le benzyle par le fer et l'acide acétique, par le zinc et l'acide chlorhydrique ou par le sulfure de potassium :

$$C^{28}H^{10}O^{4} + H^{2} = C^{28}H^{12}O^{4}.$$

Lorsqu'on oxyde l'hydrobenzoïne :

$$C^{28}H^{14}O^{4} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{12}O^{4}.$$

D'après Zineke, le meilleur mode de préparation est le suivant : on chauffe pendant quelques instants un mélange formé de 200 grammes d'essence d'amandes amères et de 20 grammes de cyanure de potassium, dissous dans 800 grammes d'alcool à 50°. Après refroidissement, on sépare la masse solide et on chauffe de nouveau le liquide filtré avec un peu de cyanure de potassium pour obtenir un second produit que l'on ajoute au premier.

La benzoïne pure est en cristaux prismatiques à 6 pans, transparents, très brillants, dépourvus d'odeur et de saveur. Elle fond à 137° en un liquide incolore qui se prend par le refroidissement en cristaux radiés; elle distille à une haute température, mais en se décomposant partiellement. En répétant plusieurs fois l'opération, on obtient des quantités notables d'essence d'amandes amères, accompagnées de benzyle, de désoxybenzoïne et d'eau :

$$C^{28}H^{12}O^{4} = 2C^{14}H^{6}O^{2}$$
$$3C^{28}H^{22}O^{4} = 2C^{14}H^{6}O^{2} + C^{28}H^{10}O^{4} + C^{28}H^{22}O^{2} + H^{2}O^{2}.$$

D'après Zinin, une décomposition analogue s'observe lorsqu'on fait passer les vapeurs de benzoïne à travers un tube chauffé au rouge. Limpricht et Jena, qui ont répété cette expérience, n'ont obtenu que de l'essence d'amandes amères et de la benzine. Au rouge, avec de la chaux sodée, on obtient également de la benzine.

La benzoïne est à peu près insoluble dans l'eau froide, à peine dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

L'amalgame de sodium la transforme en hydrobenzoïne. En opérant dans une liqueur toujours acide, il se forme en outre, d'après Goldenberg, la pinacone de la désoxybenzoïne; mais Zagumenny n'a observé dans ce cas que la production de l'hydrobenzoïne.

Réduite par l'acide iodhydrique, à la température de 130°, elle donne du dibenzyle $C^{28}H^{14}$ (Goldenberg), le chlore et l'acide nitrique la transforment en benzyle; l'acide chromique, en essence d'amandes amères et en acide benzoïque (Zincke).

Fondue avec de la potasse caustique, elle donne du benzoate de potassium (Liebig, Wöhler); chauffée à air libre avec une solution alcoolique de potasse, elle fournit de l'acide benzoïque, un peu d'acide benzylique, et un éther de la benzoïne, ayant pour formule $C^{56}H^{22}O^{6}$ (Limpricht, Jena). Les produits de la réaction sont différents lorsqu'on opère en vase clos : vers 100°, après avoir fait bouillir l'alcool avant la fermeture des tubes pour chasser l'air, on obtient de l'acide benzoïque, de l'hydrobenzoïne et de l'acide éthylbenzylique, $C^{32}H^{16}O^{6}$. Enfin, à la température de 160°, avec une solution alcoolique concentrée de potasse, on a de l'acide benzoïque, du stilbène, de la benzoïne-pinacone et de l'acide éthylbenzylique (L. et J.).

Chauffée vers 130° avec de l'acide chlorhydrique fumant, la benzoïne se transforme en un produit huileux, accompagné de benzyle et de lépidène, $C^{56}H^{20}O^{2}$ (Zinin).

Avec l'acide sulfurique, à l'ébullition, il y a formation d'oxylépidène, $C^{56}H^{20}O^{4}$ (L. et Schw.).

Une solution alcoolique d'ammoniaque s'y combine avec production de *benzoïnam*, $C^{56}H^{24}Az^{2}O^{2}$, et de *benzoïnimide* ($C^{28}H^{11}Az$).

Avec l'aniline, à 200°, il semble se former un composé ayant pour formule $C^{26}H^{11}Az$ (H. Schiff).

DÉRIVÉS DE LA BENZOÏNE.

L'*éthylbenzoïne*, $C^{4}H^{4}(C^{28}H^{12}O^{4})$, en atomes

$$C^{16}H^{6}O^{2} = C^{6}H^{5}.CH(O.C^{2}H^{5}).CO.C^{6}H^{5},$$

a été préparée par Limpricht et Jena en chauffant en vase clos, vers 150°, pendant 2 ou 3 heures, 1 gramme de sodium avec 4 parties de benzoïne et 20 centimètres cubes d'alcool à 92°. On évapore l'alcool, on décompose le résidu par l'eau, et, après 12 heures, on trouve dans le liquide filtré de l'acide éthylbenzylique. Ce qui reste sur le filtre est dissous dans l'alcool, véhicule qui abandonne d'abord des cristaux d'hydrobenzoïne, puis de l'éthylbenzoïne, et finalement le composé $C^{56}H^{26}O^{4}$.

Aiguilles prismatiques, fusibles à 95°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, inattaquables par l'amalgame de sodium.

L'*éthyldibenzoïne*, $C^{60}H^{26}O^{8}$, prend naissance, en même temps que d'autres produits, lorsquon chauffe la benzoïne ou l'acétylbenzoïne avec une solution alcoolique de potasse (L. et Schw., Jena) ou encore en chauffant avec de l'eau, à 180°, l'acide benzylique (Jena).

Petits prismes monocliniques, fusibles vers 200°, insolubles dans l'eau, fort peu solubles dans l'alcool froid.

L'*acétyléthyldibenzoïne*, $C^{64}H^{28}O^{10} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{60}H^{26}O^{8})$, en atomes

$$C^{32}H^{28}O^{5} = C^{30}H^{25}(C^{2}H^{3}O)O^{4},$$

se forme lorsqu'on attaque l'éthyldibenzoïne par le chlorure acétique (L. et Schw.).

Elle cristallise en prismes fusibles à 145°.

L'*éther benzoïnique*, $C^{56}H^{26}O^{6} = C^{28}H^{10}O^{2}(C^{28}H^{12}O^{4})$, prend naissance lorsque l'on fait bouillir pendant 3 heures la benzoïne avec une solution alcoolique de potasse :

$$2C^{28}H^{12}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{56}H^{26}O^{6}.$$

Petits cristaux fusibles à 157° (Limpricht, Jena).

L'*acétate* ou *acétylbenzoïne*, $C^{32}H^{14}O^{6} = C^{28}H^{10}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})$, en atomes

$$C^{16}H^{14}O^{3} = C^{14}H^{11}(C^{2}H^{3}O)O^{2},$$

a été obtenu par Zinin, au moyen de la benzoïne et du chlorure acétique.

Il se prépare en chauffant 4 parties de benzoïne avec 3 parties de chlorure acétique; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et, lorsque la réaction est complète, on chauffe à 100°, tant qu'il se dégage des vapeurs acides. Par le refroidissement, il se dépose un produit que l'on purifie dans l'alcool ou dans l'éther.

Il se présente sous forme de tablettes ou de prismes monocliniques fondant à 75°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; une solution alcoolique de potasse les décompose à l'ébullition en acide acétique, acide benzoïque et éthylbenzoïne. Ils donnent avec l'acide azotique deux dérivés nitrés.

Le *succinate* $C^{64}H^{26}O^{12} = 2C^{28}H^{10}O^{2}(C^{8}H^{6}O^{8})$ se forme lorsqu'on chauffe à 100° la benzoïne avec le chlorure de succinyle (Lukanin).

Lamelles fusibles à 129°, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

Le *benzoate* ou *benzoylbenzoïne*,

$$C^{42}H^{16}O^{6} = C^{28}H^{10}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{2}),$$

se prépare en chauffant la benzoïne avec le chlorure benzoïque (Zinin).

La benzoïne se dissout vers 70° dans le chlorure benzoïque; on chauffe le mélange jusqu'à 196°, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique : il se dépose, par le refroidissement, une poudre blanche qu'on lave à l'alcool froid.

Aiguilles fusibles à 125°, très peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther et dans 6 parties d'alcool bouillant à 80°.

L'acide sulfurique décompose cet éther; la potasse alcoolique le dédouble en benzoate et en benzylate. L'acide nitrique, d'une densité de 1,51, le dissout; en employant une partie et demie d'acide, on obtient par l'addition d'eau une résine jaune, à laquelle l'éther enlève une huile jaunâtre. La portion non dissoute, cristallisée dans l'alcool, fournit des tables rhombiques de nitrobenzoylbenzoïne, $C^{42}H^{15}(AzO^{4})O^{6}$.

Le *nitrobenzoylbenzoïne* est insoluble dans l'eau et dans l'éther, fusible à 137°, solidifiable en une masse amorphe, qui passe lentement à l'état cristallisé. L'acide nitrique concentré le dissout et le soluté, à l'ébullition, fournit un nouveau dérivé soluble dans l'éther (Zinin).

Benzoïnam.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{56}H^{24}Az^2O^2$.
{ Atom. . . . . . . $C^{28}H^{24}Az^2O$.

Syn. : *Benzaldéhydamarine.*

La benzoïne fournit avec l'ammoniaque deux dérivés azotés, le benzoïnam et le benzoïnimide.

Le benzoïnam a été obtenu par Laurent en 1845 en abandonnant pendant plusieurs mois un mélange de benzoïne, d'alcool et d'ammoniaque, mais il est difficile à isoler des produits accessoires qui l'accompagnent.

D'après Erdmann, la réaction est plus nette lorsque l'on opère en vase clos, pendant 5 à 6 heures, à la température du bain-marie : le liquide se remplit de cristaux jaunes que l'on recueille sur un filtre et qui, après des lavages à l'alcool ammoniacal, deviennent tout à fait incolores. Une portion de ces cristaux, probablement de la lépidène, est soluble dans l'alcool bouillant; la partie insoluble constitue le benzoïnam de Laurent.

Il est en aiguilles insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se décompose en essence d'amandes amères et en amarine lorsqu'on le chauffe au-dessus de 120°, l'amarine se transformant à son tour en une huile aromatique et en lophine, $C^{42}H^{16}Az^2$:

$$C^{56}H^{24}Az^2O^2 = C^{42}H^{18}Az^2 + C^{14}H^6O^2.$$

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération et l'eau le précipite de cette dissolution en flocons blancs. L'acide chlorhydrique ne le dissout qu'en présence de l'alcool et le soluté donne avec le chlorure platinique un chloroplatinate, d'un blanc jaunâtre. L'acide nitrique le décompose (Erdmann).

Sa formation, en partant de la benzoïne, est exprimée par l'équation suivante :

$$2C^{28}H^{12}O^4 + 2AzH^3 = 3H^2O^2 + C^{56}H^{24}Az^2O^2.$$

Benzoïnimide.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{11}Az$.
{ Atom . . . . $C^{14}H^{11}Az$.

A l'évaporation, les eaux mères du composé précédent abandonnent une masse cristalline jaune qui, traitée par l'alcool bouillant, laisse une poudre jaune citron, ayant pour formule $C^{28}H^{11}Az$.

Cette poudre est sous forme de cristaux microscopiques, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration rouge et l'eau la précipite de cette dissolution en flocons blancs.

Chauffée avec de la chaux sodée, elle donne un sublimé jaune, formé probablement de deux corps distincts, car une partie seulement se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur bleue, tandis que l'autre portion prend une

teinte rouge violacé. Par la chaleur, elle fond, puis se volatilise et se concrète dans le récipient (Erdmann).

Sa formation paraît répondre à l'équation suivante :

$$C^{28}H^{12}O^{4} + AzH^{3} = C^{28}H^{11}Az + 2H^{2}O^{2}.$$

Le benzoïnimide d'Erdmann diffère de celui de Robson, que l'on prépare avec l'ammoniaque et l'essence d'amandes amères, par une molécule d'eau en moins.

Enfin, l'alcool qui a servi à isoler le benzoïnimide retient de la lophine en dissolution.

LÉPIDÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{56}H^{20}O^{2}$.
Atom. . . . . $C^{28}H^{20}O$.

Zinin a vu qu'en chauffant la benzoïne en vase clos avec de l'acide chlorhydrique, il se forme un mélange de benzile et de lépidène (λεπιδος), écailles).

Suivant Limpricht et Schwanert, le premier produit de la réaction est l'oxylépidène :

$$2C^{28}H^{12}O^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{56}H^{20}O^{4},$$

lequel, par l'action d'un excès de benzoïne se change en lépidène, tandis que la benzoïne passe à l'état de benzile. D'ailleurs, cette désoxydation s'opère directement lorsque l'on chauffe avec de l'eau l'oxylépidène et la benzoïne, à la température de 150° :

$$\underbrace{C^{56}H^{20}O^{4}}_{\text{Oxylépidène}} + \underbrace{C^{28}H^{12}O^{4}}_{\text{Benzoïne}} = \underbrace{C^{56}H^{20}O^{2}}_{\text{Lépidène}} + \underbrace{C^{28}H^{10}O^{4}}_{\text{Benzile}} + H^{2}O^{2}.$$

Le lépidène prend encore naissance lorsque l'on attaque l'oxylépidène par le zinc, en solution acétique et chaude.

Pour le préparer, on chauffe à 130°, pendant 7 à 8 heures, une partie de benzoïne avec une partie et demie d'acide chlorhydrique saturé à 8°. Après la réaction, surnageant l'acide, on voit une couche huileuse qui se prend en masse feuilletée, dès que l'on ouvre le tube. Traitée par l'éther, cette masse laisse un résidu insoluble de lépidène. La partie dissoute cristallise lorsque l'on ajoute de l'alcool à la solution éthérée et que l'on chasse l'éther par évaporation. Les eaux mères du lépidène contiennent du benzile et un corps huileux, incolore, épais, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Dans cette opération, on obtient en lépidène environ 28 pour 100 de la benzoïne employée.

Le lépidène se dépose dans l'alcool ou l'acide acétique sous forme d'aiguilles aplaties, groupées en feuillets larges ou en barbes de plumes. Il fond à 175° et cristallise de nouveau par le refroidissement, à moins qu'il n'ait été trop surchauffé ; vers 200°, il peut être distillé par petites portions.

Il se dissout dans 170 parties d'alcool bouillant, 52 parties d'éther à 17°, 28 parties d'acide acétique et 8 parties seulement de benzine.

Il n'est pas attaqué par une solution alcoolique de potasse. L'acide azotique

et l'oxyde le transforme en oxylépidène, accompagné d'un produit résineux, dont on se débarrasse par cristallisation dans l'éther ou dans l'acide acétique; le chlore et l'acide chromique donnent un résultat analogue. Avec le brome, on obtient des produits de substitution; avec le perchlorure de phosphore, du lépidène bichloré.

En chauffant l'oxylépidène avec du perchlorure de phosphore et une certaine quantité d'oxychlorure, Dorn a préparé une série de dérivés chlorés du lépidène, le perchlorure enlevant seulement de l'oxygène à l'oxylépidène. D'ailleurs avec le lépidène, on obtient les mêmes dérivés chlorés.

Le *lépidène monochloré* $C^{56}H^{19}ClO^2$ se prépare en faisant réagir pendant 24 heures l'amalgame de sodium dans une solution alcoolique de dichlorolépidène (Dorn).

Il est en grosses aiguilles fusibles à 143-144°, insolubles dans l'éther, légèrement dans l'alcool, très facilement dans la benzine.

Le *lépidène dichloré* $C^{56}H^{18}Cl^2O^2$ a été préparé par Zinin en chauffant parties égales de lépidène et de perchlorure de phosphore. On obtient seulement de l'oxylépidène lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans une solution acétique de lépidène, même à chaud.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 169°, solubles dans 20 parties d'acide acétique bouillant, 66 parties d'alcool bouillant à 95°; il est très soluble dans l'éther.

En faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le lépidène ou l'oxylépidène et en traitant par le zinc le produit de la réaction, Dorn a obtenu un dichloro lépidène en aiguilles blanches, fusibles à 156°, peu solubles dans l'alcool et l'éther, cilement dans l'acide acétique et la benzine, transformables en chlorolépidène par l'amalgame de sodium. Malgré ces différences, il est probable que ces deux dérivés chlorés sont identiques.

Par une action plus ou moins prolongée du perchlorure de phosphore en excès sur l'oxylépidène, au voisinage de 200°, on obtient des produits encore plus chlorés :

1° Le *pentachlorolépidène*, $C^{56}H^{15}Cl^5O^2$, corps dont les cristaux non transparents fondent à 186° et sont très peu solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, très solubles au contraire dans la benzine.

2° L'*hexachlorolépidène*, $C^{56}H^{14}Cl^6O^2$, qui se prépare en chauffant à 200° le lépidène dichloré avec le perchlorure de phosphore.

Substance amorphe, jaune, fusible à 80-90°, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

3° L'*octochlorolépidène*, $C^{56}H^{12}Cl^8O^2$, qui se prépare comme le précédent.

Corps amorphe, jaune orange, fusible à 97°, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *dibromolépidène*, $C^{56}H^{18}Br^2O^2$, a été préparé par Zinin en ajoutant peu à peu du brome dans une solution acétique et chaude de lépidène. Il se dépose sous forme d'aiguilles aplaties, qui cristallisent dans l'éther en tables ou en lames minces. Il prend aussi naissance lorsque l'on attaque le dibromoxylépidène par le zinc et l'acide acétique.

Il fond à 190° et prend, par le refroidissement, une texture cristalline ou amorphe, suivant le degré de chauffe qu'on lui fait subir. Il est insoluble dans l'eau; il exige pour se dissoudre 410 p. d'alcool à 94°, 44 p. du même alcool bouillant, 66 p. d'acide acétique et 50 p. d'éther.

ISOLÉPIDÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{56}H^{20}O^2$.
Atom. . . . . . $C^{28}H^{20}O$.

L'isolépidène a été obtenu par Zinin en soumettant à la distillation l'oxylépidène. On lave à l'éther le produit distillé pour enlever l'acide iso-oxylépidénique, on dissout le résidu dans de l'alcool et on chauffe le soluté avec de la potasse alcoolique ; on précipite par l'eau et on purifie le précipité dans l'alcool bouillant.

L'isolépidène cristallise en tables quadrilatères, fusibles à 150°, solubles dans 18 p. d'alcool bouillant à 95°, dans 266 p. d'alcool froid et dans 2 p. seulement d'acide acétique bouillant.

La potasse alcoolique n'a pas d'action sur lui. Un mélange de limaille de zinc et d'acide acétique le transforme en dihydro-isolépidène, tandis que l'amalgame de sodium donne un tétradérivé.

Le *dihydro-isolépidène*, $C^{56}H^{22}O^2$, se prépare en traitant une partie d'isolépidène par 5 p. d'acide acétique et de la limaille de zinc. On verse dans l'eau le produit de la réaction, on lave le précipité à l'éther et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Il est en petits prismes fusibles à 182° ; solubles dans 12,5 p. d'alcool bouillant (à 95°), très peu solubles dans l'éther. En solution acétique, il reproduit son générateur sous l'influence de l'acide chromique.

Le *tétrahydro-isolépidène*, $C^{56}H^{24}O^2$, prend naissance lorsque l'on fait réagir l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique et bouillante d'isolépidène. Il se sépare de sa solution éthérée sous forme d'une masse résineuse molle, qui finit par cristalliser et fond alors à 131°. Il est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et l'acide acétique (Zinin).

L'*isodichlorolépidène*, $C^{56}H^{18}Cl^2O^2$, prend naissance, en même temps que l'hydrodichloroxylépidène, lorsque l'on fait bouillir une solution de dichloroxylépidène (fusible à 202°), ou mieux en faisant bouillir ce soluté avec du zinc et de l'acide acétique.

Aiguilles fusibles à 166°, solubles dans l'éther, dans 174 p. d'alcool à 95° et dans 12,5 p. seulement d'acide acétique bouillant. Il se transforme par oxydation en dichloroxylépidène.

OXYLÉPIDÈNE

Formules { Équiv. . . . . $C^{56}H^{20}O^4$.
Atom. . . . . $C^{28}H^{20}O^2$.

L'oxylépidène prend naissance :

Lorsque l'on oxyde le lépidène par l'acide azotique (Zinin).

En traitant le thionessal ou le sulfure de tolallyle par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium (Berlin, Dorn).

En faisant digérer de la benzoïne avec de l'acide sulfurique étendu (Limpricht, Schwanert).

On le prépare en chauffant à l'ébullition 1 p. de lépidène avec 10 p. d'acide acétique cristallisable; on ajoute alors un mélange formé de 1 p. d'acide azotique d'une densité de 1,5 et de 5 p. d'acide acétique. Par le refroidisssmemt l'oxylépidène cristallise: on le purifie par de nouvelles cristallisations.

Ainsi obtenu, il est en aiguilles prismatiques à quatre pans, jaunes, à peine solubles dans l'alcool et l'éther froids, facilement dans la benzine. Il se dissout dans 294 p. d'alcool bouillant (à 94°), et dans 12 p. seulement d'acide acétique bouillant. Il fond à 220° et se prend en cristaux par le refroidissement; chauffé vers 340°, il se transforme en deux modifications isomériques, l'une octaédrique, l'autre tabulaire.

Sous l'influence de l'acide chromique, en solution acétique, il se change en dioxylépidène, $C^{56}H^{20}O^{6}$; le zinc et l'acide acétique le ramènent à l'état de lépidène, et il en est de même d'un mélange de limaille de zinc et d'acide iodhydrique, tandis que l'amalgame de sodium n'exerce pas d'action réductrice, à moins que l'on n'opère en solution acétique, auquel cas on obtient, d'après Zinin, de l'*hydroxylépidène*.

Le perchlorure de phosphore donne du dichlorolépidène; avec la benzoïne, en présence de l'eau, il se produit simultanément du lépidène et du benzile.

L'*oxylépidène tabulaire* se prépare en chauffant l'oxylépidène à 340°. On fait cristalliser la masse d'abord dans l'éther, puis dans l'alcool, dernier véhicule qui laisse déposer en premier lieu des cristaux tabulaires, puis des cristaux octaédriques.

L'oxylépidène, cristallisé en tablettes, fond à 136°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans 14,5 p. d'alcool bouillant (à 95°), dans son poids d'acide acétique bouillant; il se dissout également dans une solution chaude de potasse alcoolique, ce qui le distingue de son isomère octaédrique.

Le zinc, même en solution acétique, est sans action sur lui. Avec le perchlorure de phosphore, à 200°, il donne de l'oxylépidène chloré.

L'*oxylépidène octaédrique* se forme en même temps que le précédent, mais seulement en petite quantité, environ 2 pour 100. On l'obtient plus commodément en faisant bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse l'oxylépidène cristallisé en aiguilles. C'est d'ailleurs la forme la moins connue.

On chauffe pendant 12 à 15 heures 20 p. d'oxylépidène cristallisé en aiguilles avec 300 p. d'alcool à 95° et 15 p. de soude caustique; après des lavages à l'alcool, à l'eau et à l'éther, on fait cristalliser le produit dans l'acide acétique.

Il cristallise en octaèdres microscopiques, jaunes, à peine solubles dans l'alcool, même à chaud, solubles dans 75 p. d'acide acétique. Il fond à 232° et ne se solidifie de nouveau qu'au voisinage de 200°. La potasse alcoolique est sans action sur lui. Chauffé au voisinage de son point d'ébullition, il se transforme en oxylépidène tabulaire.

L'acide chromique, en présence de l'acide acétique, le transforme en iso-dioxylépidène, $C^{56}H^{20}O^{6}$.

Les trois modifications de l'oxylépidène, soumises à la distillation sèche, fournissent un seul et même corps, l'isolépidène, accompagné d'un peu d'acide isolépidénique $C^{56}H^{22}O^{6}$.

Le *chloroxylépidène*, $C^{56}H^{19}ClO^{4}$. s'obtient en chauffant l'oxylépidène tabulaire

avec 1 p. de perchlorure de phosphore et une demi-partie de protochlorure, à la température de 180-200°.

Cristaux fusibles à 185°, se dissolvant dans 22,8 p. d'acide acétique bouillant (Zinin).

Le *dichloroxylépidène*, $C^{56}H^{18}Cl^2O^4$, se prépare avec 4 p. de perchlorure de phosphore, à 100-120°, et précipitant par l'eau le produit de la réaction; ou encore, en oxydant le dichlorolépidène fusible à 169° (Zinin).

Aiguilles fondant à 202°, se dissolvant dans 146 p. d'acide acétique froid, et 13,7 p. seulement à l'ébullition, dans 90 p. d'éther bouillant.

Le zinc et l'acide acétique à chaud le transforment en dichloro et hydrodichloà roxylépidène. A cet effet, on porte l'acide acétique à l'ébullition et on ajoute peu-peu le métal : une réaction violente se produit et le tout se dissout en un liquide jaune clair, qui se remplit bientôt d'aiguilles cristallines. En versant le tout dans l'eau, on obtient du dichlorolépidène, mêlé à une petite quantité d'hydrodichloroxylépidène. Le meilleur moyen pour avoir ce dernier, en proportions notables, consiste à faire réagir l'amalgame de sodium, en présence de l'alcool, sur le dichloroxylépidène en aiguilles (Zinin).

Chauffé au voisinage de son point d'ébullition, le dichloroxylépidène se transforme en deux isomères, que l'on peut séparer au moyen de l'éther. L'un d'eux fournit l'*acide dichloroxylépidinique*, $C^{56}H^{20}Cl^2O^6$, que la chaleur ramène de nouveau à l'état de dichloroxylépidène. Le second correspond à l'oxylépidène octaédrique et s'obtient également à l'aide de l'alcool et de la soude caustique; surchauffé, il se transforme dans l'isomère précédent; par réduction, il fournit $C^{56}H^{18}Cl^2O^2$ et $C^{56}H^{20}Cl^2O^4$.

En traitant le dichlorothionessal, $C^{56}H^{18}Cl^2S^2$, par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, Dorn a obtenu un dichloroxylépidène, cristallisé en petites aiguilles fusibles à 178°, assez solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique glacial, inattaquables par la potasse alcoolique et l'amalgame de sodium, même à la température de 150°. Le zinc et l'acide chlorhydrique le transforment en dichlorolépidène fusible à 156°; l'acide iodhydrique, à 100°, en dichlorolépidène, oxylépidène et lépidène.

Malgré une certaine analogie, Zinin n'en a pas moins observé une différence notable dans l'action du chlore et du brome dans la série du lépidène; le premier, en réagissant sur le lépidène dans l'acide acétique bouillant, donne de l'oxylépidène en aiguilles, ne fournissant dans aucun cas le dérivé dichloré correspondant au dérivé dibromé, dernier corps qui se forme si facilement par l'action directe du brome.

Le *dibromoxylépidène*, $C^{56}H^{18}Br^2O^4$, se prépare directement en traitant l'oxylépidène aiguillé par le brome, ou encore en attaquant par l'acide nitrique une solution acétique de dibromolépidène.

Dans les deux cas, on obtient des aiguilles fusibles à 222°, solubles dans 40 parties d'acide acétique bouillant (Zinin).

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il donne naissance à deux isomères : l'un résineux, soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'autre moins soluble, cristallisant dans l'alcool en tablettes jaune citron, à peine solubles dans l'éther, fondant à 239°.

OXYISOLÉPIDÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{56}H^{20}O^4$.
{ Atom. . . . . $C^{28}H^{20}O^2$.

Se prépare en oxydant 3 p. d'isolépidène, dissoutes dans 40 p. d'acide acétique, avec une solution de 3 p. d'acide chromique dans 50 p. d'acide acétique (Zinin).

Aiguilles fines, fusibles à 161°, solubles dans 40 p. d'alcool bouillant, dans 600 p. d'alcool froid, et 4 p. seulement d'acide acétique bouillant.

Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il donne, comme produit principal, du benzophénone ; comme produits secondaires, de l'acide benzoïque et du benzile. Le zinc et l'acide chlorhydrique l'amènent à l'état de dihydrooxylépidène. Ces produits d'hydrogénation et d'oxydation reproduisent facilement le générateur.

En chauffant l'oxyisolépidène avec une grande quantité d'alcool et de potasse alcoolique, on le transforme en un isomère qui fond à 162°. Le chauffe-t-on au-dessus de son point de fusion, il donne un troisième oxyisolépidène, qui cristallise dans l'acide acétique glacial en tablettes fusibles à 152°,5, solubles dans 13.5 p. d'acide acétique bouillant et dans 80 p. d'alcool bouillant.

HYDROOXYLÉPIDÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{56}H^{22}O^4$.
{ Atom. . . . . $C^{28}H^{22}O^2$.

Se forme, selon Zinin, lorsque l'on chauffe de l'oxylépidène octaédrique avec du zinc et de l'acide acétique. On traite par l'eau le produit de la réaction et on reprend le précipité par l'éther pour enlever le lépidène régénéré.

Il prend encore naissance lorsque l'on fait réagir l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique d'oxylépidène en aiguilles.

Longues aiguilles fusibles à 251°, à peine solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, solubles dans 112 p. d'acide acétique bouillant.

L'*hydrodichloroxylépidène*, $C^{56}H^{20}Cl^2O^4$, se forme en faisant bouillir 1 p. de dichloroxylépidène aiguillé avec 20 parties d'alcool et de l'amalgame de sodium, le tout additionné d'acide acétique.

Il est en aiguilles fusibles à 261°, complètement insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans 205 p .d'acide acétique bouillant.

L'*hydrodibromoxylépidène*, $C^{56}H^{20}Br^2O^4$, se prépare en attaquant le dibromoxylépidène cristallisé en aiguilles, ou l'isomère correspondant le moins soluble, avec du zinc et de l'acide acétique.

Aiguilles fines, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans 172 p. d'acide acétique bouillant (Zinin).

DIOXYLÉPIDÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{56}H^{20}O^{6}$.
Atom. . . . . $C^{28}H^{20}O^{3}$.

Il a été obtenu par Zinin en chauffant 25 p. d'oxylépidène en aiguilles avec 20 p. d'acide acétique et un soluté de 15 grammes d'acide chromique dans 150 p. d'acide acétique glacial. On chauffe à 90-95°, jusqu'à dissolution complète. Par le refroidissement, le dioxylépidène cristallise en tablettes rhomboïdales fondant à 157°.1 p. exige, pour se dissoudre, 24 p. d'alcool bouillant à 95°. Les agents réducteurs n'ont aucune action sur lui.

Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acide benzoïque et du benzile ; avec la potasse alcoolique, de l'acide benzoïque et de la désoxybenzoïne :

$$C^{56}H^{20}O^{6} + 2KHO^{2} = 2C^{14}H^{5}KO^{4} + C^{28}H^{12}O^{2}.$$

On obtient un isomère, l'*isodioxylépidène*, en faisant bouillir l'oxylépidène octaédrique avec une solution acétique d'acide chromique.

L'*isodioxylépidène* fond à 164°. Il est soluble dans 40 p. d'alcool bouillant, dans 4 p. d'acide acétique bouillant, moins soluble dans l'éther que dans l'alcool.

La potasse alcoolique est sans action sur lui, ce qui le différencie des dioxylépidènes.

L'*acide oxylépidénique*, $C^{56}H^{22}O^{6}$, se forme lorsque l'on attaque à chaud, avec une lessive alcoolique de potasse, l'oxylépidène cristallisé en aiguilles.

Il se présente sous la forme d'une masse résineuse, soluble dans l'éther, cristallisant en lamelles dans l'alcool bouillant. Il est insoluble dans l'eau et fond à 196°.

L'*acide isooxylépidénique* se forme dans la distillation sèche de l'oxylépidène ; on traite le produit de la distillation par de l'éther, on évapore le soluté et on fait bouillir le résidu avec de la potasse alcoolique, puis on précipite par l'acide acétique.

Il est en cristaux fusibles à 166°, solubles dans 2 p. d'acide acétique bouillant.

L'*acide dichloroxylépidénique*, $C^{56}H^{20}Cl^{2}O^{6}$, se prépare en dissolvant dans la potasse alcoolique bouillante le dichloroxylépidène à forme résineuse ; il cristallise en aiguilles dans l'acide acétique ; 1 p. se dissout dans 16 p. d'acide acétique bouillant. Il fond à 180°, et, vers 200°, il perd une molécule d'eau pour reproduire son générateur

L'*acide dibromoxylépidénique*, $C^{28}H^{20}Br^{2}O^{6}$, s'obtient en dissolvant le dibromoxylépidène dans la potasse alcoolique. Il cristallise dans l'acide acétique en lamelles hexagonales (Zinin).

THIONESSAL.

Formules { Équiv. . . . . $C^{56}H^{20}S^2$. Atom . . . . . $C^{28}H^{20}S$.

Syn. : *Thiolépidène*.

Le thionessal a été découvert par Laurent en soumettant à la distillation sèche l'hydrure de sulfobenzoyle ou sulfure de benzène. Dans cette opération, il se forme du stilbène, $C^{28}H^{12}$, du sulfure de carbone et un corps cristallisé que l'on sépare au moyen de l'éther, véhicule dans lequel il est peu soluble.

Laurent lui a assigné pour formule $C^{52}H^{18}S^2$, mais sa véritable formule est $C^{56}H^{20}S^2$. En effet, Dorn a démontré que ce corps peut être transformé en oxylépidène par l'échange du soufre contre de l'oxygène.

En soumettant à la distillation sèche les sulfures de benzile, Maercker a signalé divers produits, notamment un corps qui se sublime dans le col de la cornue et qui n'est autre chose que du thionessal.

D'après Fleischer, le sulfure et le bisulfure de benzile, le sulfobenzol et le sulfure de benzène donnent à la distillation les mêmes produits : de l'acide sulfhydrique, du toluène, du sulfhydrate de benzile, du toluylène, du sulfure de tolallyle et du thionessal; il n'a pas vu se produire de sulfure de carbone, comme l'avait indiqué Laurent.

Pour le préparer, on distille du sulfure de benzile, en recueillant ce qui passe entre 360 et 460°; par distillations fractionnées, on sépare la portion qui passe à 440-460° et on la fait cristalliser à deux reprises différentes dans l'alcool (Forst).

Le thionessal cristallise en longues aiguilles incolores, inodores, sublimables, fusibles à 178° (Laurent), à 180° (Maercker), à 184° (Forst). Il est assez soluble dans l'éther, surtout à chaud, dans le sulfure de carbone et la benzine, beaucoup moins dans la ligroïne et dans l'alcool. Chauffé au rouge sombre avec de la limaille de cuivre ou de fer, il ne donne qu'une petite quantité d'un corps fusible à 60°, probablement le tolane.

Il n'est pas attaqué par la potasse alcoolique, même à l'ébullition. L'acide chromique l'oxyde et le change en acide benzoïque. Traité par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, il se transforme en oxylépidène (Fleischer, Dorn). Avec le perchlorure de phosphore, il engendre du dichlorothionessal ; avec l'acide azotique, un dérivé dinitré, $C^{28}H^{10}(AzO^4)^2O^6$ et de l'acide para-nitrobenzoïque ; avec l'acide sulfurique fumant, de l'acide sulfureux et un acide qui cristallise dans l'alcool en lamelles ou en aiguilles blanches, déliquescentes, $C^{14}H^6S^2O^8$, dont le sel barytique a pour formule

$$C^{14}H^4Ba^2S^2O^8.2H^2O^2.$$

Chauffé avec de la chaux sodée, le thionessal paraît se transformer en sulfure de tolallyle $C^{56}H^{24}S^4$ (Fleischer).

Le *dichlorothionessal*, $C^{56}H^{18}Cl^2S^2$, a été préparé par Dorn en chauffant le thionessal avec deux molécules de perchlorure de phosphore ou de l'oxychlorure de phosphore. En opérant en tubes clos, on peut remplacer jusqu'à 4 équivalents

d'hydrogène par du chlore, sans qu'il y ait élimination de soufre. Toutefois, on observe la formation d'un carbure chloré, ayant pour formule $C^{56}H^{19}Cl$. On reprend le produit de cette réaction par un mélange d'alcool et de benzine.

Il cristallise en masses cornées, fondant à 219°. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine.

Traité par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, il fournit de l'oxylépidène dichloré, de même que le thionessal lui-même donne l'oxylépidène.

Le *tétrachlorothionessal*, $C^{56}H^{16}Cl^4S^2$, se prépare en chauffant en vase clos le thionessal, à 150-160°, avec un excès de perchlorure de phosphore. On le fait cristalliser dans la benzine bouillante.

Le *tribromothionessal*, $C^{56}H^{17}Br^3S^2$, se produit, d'après Fleischer, lorsque l'on attaque le thionessal par l'eau bromée.

Le *tétrabromothionessal*, $C^{56}H^{16}Br^4S^2$, se prépare également par l'action directe du brome sur le thionessal. Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de pétrole (Fleischer).

Le *tétranitrothionessal*, $C^{56}H^{16}(AzO^4)^4S^2$, signalé d'abord par Laurent, a été reproduit par Fleischer en attaquant le thionessal par l'acide nitrique fumant.

C'est une poudre amorphe, fondant au-dessus de 250°, à peine soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans le pétrole bouillant.

Lorsque l'on fait bouillir pendant plusieurs jours le thionessal avec de l'acide nitrique fumant, il se forme plusieurs isomères nitrés, répondant à la formule $C^{28}H^{10}(AzO^4)^2O^6$, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans les lessives alcalines.

Enfin, en faisant bouillir, dans les mêmes conditions, le tribromothionessal avec l'acide nitrique fumant, on observe la production de deux dérivés bromonitrés, non sulfurés. En effet, l'eau précipite une poudre d'un jaune de soufre, peu soluble dans l'alcool bouillant, répondant à la formule $C^{56}H^{17}Br^3(AzO^4)^4O^{12}$. Le liquide acide retient en dissolution un corps de la formule $C^{56}H^{17}Br^3(AzO^4)^4O^8$, acide tétranitré très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible à 180°; son sel de baryum est en petits cristaux jaunes ayant pour formule

$$C^{56}H^{15}Ba^2Br^3(AzO^4)^4O^8 + 8H^2O^2.$$

SULFURE DE TOLALLYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{56}H^{20}S^4$.
{ Atom . . . . . $C^{28}H^{20}S^2$.

Syn. : *Dithiooxylépidène*.

Maercker a observé la formation de ce corps, accompagné de stilbène et de thionessal, dans la distillation sèche des sulfures de benzyle. On sépare ce qui passe de 330 à 360° et on opère la purification soit dans l'alcool, soit dans l'acide acétique.

Il cristallise en lamelles fusibles à 172-173°, bouillant à 350-360°. Il est moins soluble dans l'alcool que le stilbène, mais plus soluble que ce dernier dans l'éther, la ligroïne et le chloroforme. Il donne une combinaison cristallisée avec l'acide picrique.

Oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide benzoïque. Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium le transforme en oxylépidène (Dorn).

Sulfure $C^{28}H^{8}S^{4}$.

Un corps sulfuré, analogue aux précédents, ayant pour formule $C^{28}H^{8}S^{4}$ ou $C^{56}H^{16}S^{8}$, a été signalé par Pauly dans la distillation sèche du sulfure de chlorobenzyle :

$$2C^{28}H^{12}Cl^{2}S^{2} = C^{28}H^{8}S^{4} + 2C^{14}H^{7}Cl + 2HCl.$$

C'est une poudre cristalline fusible à 208°, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, l'acide acétique, la benzine, le sulfure de carbone. Son picrate, $C^{28}H^{8}S^{4}.2C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$, en atomes,

$$C^{14}H^{8}S^{2}.2C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{3}O,$$

se sépare dans la benzine en prismes fusibles à 146°.

On connaît plusieurs dérivés par substitution de ce composé :

Un *dérivé trichloré*, $C^{28}H^{5}Cl^{3}S^{4}$, qui se prépare au moyen d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium.

Flocons rouges formés de cristaux microscopiques.

Un *dérivé dibromé*, $C^{28}H^{6}Br^{2}S^{4}$, qui s'obtient au moyen de l'eau bromée, à 180°.

Croûtes cristallines ne fondant pas encore à 250°, difficilement solubles dans l'alcool bouillant, la benzine et l'éther.

Un *dérivé dinitré* $C^{28}H^{6}(AzO^{4})^{2}S^{4}$, que l'on prépare en chauffant modérément le sulfure avec de l'acide azotique concentré.

Poudre à peine soluble dans l'éther et l'alcool bouillant.

Soumis à l'action du sodium, le sulfure perd deux équivalents d'acide sulfhydrique, d'où résulte un dérivé $C^{28}H^{6}S^{2}$ qui cristallise dans l'alcool en petites lamelles fusibles à 180°.

Enfin, avec l'amalgame de sodium, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, on obtient un dérivé $C^{28}H^{10}S^{2}$, en petites aiguilles fusibles à 143-144°, très solubles dans l'éther et la benzine, probablement du sulfure de tolallyle.

TRIOXYLPHÉNYLBENZYLACÉTONE.

Formules $\begin{cases} \text{Équiv. . . .} & C^{28}H^{12}O^{8}. \\ \text{Atom. . . .} & C^{14}H^{12}O^{4}. \end{cases}$

On connaît son éther diméthylique, qui n'est autre chose que l'*anisoïne*,

$$C^{32}H^{16}O^{8} = \frac{C^{2}H^{2}}{C^{2}H^{2}}(C^{28}H^{12}O^{8});$$

en atomes :

$$C^{16}H^{16}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CH(OH).CO.C^{6}H^{4}.OCH^{3}.$$

Lorsque l'on ajoute de l'aldéhyde anisique à une solution de cyanure de potassium dans l'alcool faible, et que l'on abandonne le tout à lui-même pendant deux ou trois mois, il ne se forme aucun précipité. Mais si l'on ajoute alors de l'eau, jusqu'à ce que le mélange se trouble, il se dépose peu à peu des cristaux ; on les

comprime dans du papier buvard et on les purifie par cristallisation dans l'alcool. Ainsi purifié, ce corps a pour formule $C^{32}H^{16}O^{8}$ (Rossel).

Pour le préparer plus facilement, on chauffe pendant deux heures 10 p. d'aldéhyde anisique avec 8 p. d'eau, 12 p. d'alcool et 2 p. de cyanure de potassium; on ajoute encore 2 p. de cyanure de potassium et on fait bouillir le tout pendant deux heures. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool [1].

L'anisoïne est sous forme de prismes hexagonaux, peu solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, fusibles à 109-110°. Elle est à l'aldéhyde anisique ce que la benzoïne est à l'essence d'amandes amères.

Elle se dissout en vert clair dans l'acide sulfurique, après avoir passé par une coloration rouge. Lorsque l'on chauffe cette dissolution, on la voit se colorer d'abord en jaune, puis en rouge pourpre. Cette réaction est caractéristique.

La potasse alcoolique la dissout également et le soluté est violet, mais cette coloration disparaît à l'ébullition sous l'influence d'un excès d'alcali. L'acide nitrique l'oxyde et la change en acide anisique.

ACÉTONES $C^{30}H^{14}O^{2}$

I

DIBENZYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{14}O^{2}$.
{ Atom. . . . $C^{15}H^{14}O = (CH^{2}.C^{6}H^{5}).CO.(CH^{2}.C^{6}H^{5})$.

Obtenu par Popow en distillant l'α-toluylate de calcium.

Il fond à 30° et bout à 320-321°.

L'acide chromique le transforme en acides carbonique et benzoïque. Chauffé à 180° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il donne par réduction du dibenzylméthane (Graebe).

II

BENZYL-PARA-TOLYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{14}O^{2}$.
{ Atom. . . . $C^{15}H^{14}O = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CO.C^{6}H^{4}.CH^{3}$.

Syn. : p-*Méthyldésoxybenzoïne* — p-*Crésylbenzylacétone*.

Homologue supérieur de la désoxybenzoïne de Bungener et Graebe, que l'on prépare synthétiquement de la même manière, c'est-à-dire en traitant le chlorure de phénylacétyle, $C^{16}H^{7}ClO^{2}$, par le toluène, en présence du chlorure d'aluminium.

Il cristallise en lamelles incolores, fondant à 107°,5, distillant au-dessus du

1. Boesler, *Berichte der deuts. Chem. Gesellschaft*, t. XIV, 327.

point d'ébullition du mercure; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme.

Il appartient à la série *para*, car l'acide nitrique le transforme en acides téréphtalique et paratoluique.

Chauffé à 160-170° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il donne par réduction du benzyl-p-tolylméthane ou p-crésylbenzylméthane, carbure fusible à 27°, bouillant au voisinage de 286°.

Sous l'influence du sodium et en présence de l'alcool, il fixe de l'hydrogène et se transforme en *paracrésylbenzylcarbinol*, $C^{30}H^{16}O^2$; en atomes :

$$C^{15}H^{15}.OH = \frac{C^6H^5.CH^2}{C^6H^4.CH^3} > CH.OH,$$

alcool qui bout au delà de 360° et qui cristallise en aiguilles fusibles à 66°. Il se forme simultanément un acide cristallisé, $C^{38}H^{20}O^4$, fusibles à 92°,5, représentant vraisemblablement un homologue de l'acide diéthylcarbobenzoïque.

III

DIPARATOLYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{14}O^2$.
Atom. . . . . $C^{15}H^{14}O = CO.(C^6H^4.CH^3)^2$.

Syn. : *Diparacrésylacétone*.

Corps obtenu par Fuchs en soumettant à la distillation sèche le para-toluylate de calcium.

Avec l'acide nitrique, on obtient l'acide $C^{30}H^{12}O^6$, en atomes,

$$C^{15}H^{12}O^3 = CH.C^6H^4.CO.C^6H^4.CO^2H.$$

Il est probablement identique avec le composé suivant.

IV

DIMÉTHYLBENZOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{14}O^2$.
Atom. . . . . $C^{15}H^{14}O = CO.(C^6H^4.CH^3)^2$.

Syn. : *Dicrésylacétone*.

Il prend naissance :

Lorsque l'on oxyde le diméthyldiphénylméthane, $C^{30}H^{16}$, avec l'acide chromique (Weiler).

Par l'oxydation du diméthylphénylétane (O. Fischer) ou du ditolyléthylène (Hepp).

En faisant réagir le chlorure d'aluminium sur le toluène et l'oxychlorure de carbone (Ador et Crafts).

Pour effectuer cette synthèse, on traite par le chlorure d'aluminium un mélange de 200 grammes de toluène et de 150 grammes d'oxychlorure; après 10 minutes, on arrête la réaction et on ajoute de l'eau. La solution aqueuse, épuisée par l'éther et le toluène traité par la soude, donne une petite quantité d'acide para-toluylique fusible à 177-178°. Le produit principal de la réaction est le dierésylacétone, que l'on obtient en abondance lorsque l'on achève l'action de l'oxychlorure. Après le traitement par l'eau, le produit passe en majeure partie vers 330°; après plusieurs rectifications, on isole la portion qui distille à 333-333°,5 (non corr.).

Le diméthylbenzophénone fond à 92°, bout à 333° sous la pression de 0.725. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide sulfurique.

Traité par l'amalgame de sodium, il fixe deux équivalents d'hydrogène pour engendrer un alcool secondaire $C^{30}H^{16}O^{2}$.

Avec l'acide chromique, il donne deux acides que l'on peut séparer au moyen de leurs sels de potassium, l'un de ces sels étant peu soluble. L'acide de ce dernier fond à 228° et peut être sublimé; son sel argentique a pour formule $C^{30}H^{11}AgO^{6}$. Le second acide, qui paraît avoir pour formule $C^{30}H^{10}O^{10}$, fond et se sublime audessus de 300°.

Avec la potasse solide, on obtient de l'acide p-toluique; avec le phosphore et l'acide iodhydrique, du diméthylphénylméthane, $C^{30}H^{16}$.

ACÉTONES $C^{32}H^{16}O^{2}$

I

MÉTHYLDIPHÉNYLACÉTONE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ \ldots \ C^{32}H^{16}O^{2}.\\ \text{Atom.} \ \ldots \ C^{16}H^{16}O = \begin{matrix}(C^{6}H^{5})^{2}\\ CH^{3}\end{matrix} \gg C.CO.CH^{3}.\end{cases}$$

Pour préparer ce composé, Zincke et Thörner chauffent pendant plusieurs jours une solution alcoolique d'acétophénone avec du zinc et de l'acide chlorhydrique concentré. On sépare le métal en excès, on enlève le méthylbenzoyle inaltéré par distillation dans un courant de vapeur d'eau, on sépare les produits oléagineux du chlorure de zinc et on recueille, par distillation fractionnée, ce qui passe entre 300 et 330°.

Cette dernière portion, par le repos, abandonne des cristaux que l'on isole des eaux mères; celles-ci, par fractionnement, en donnent encore une nouvelle quantité que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 41°, bouillant à 310-311°; il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant, la benzine, le chloroforme, l'éther.

On peut le considérer comme la pinacoline du méthylbenzoyle :

$$2C^{16}H^{8}O^{2} + H^{2} = C^{32}H^{16}O^{2} + H^{2}O^{2}.$$

En effet, avec la chaux sodée, il y a fixation d'une molécule d'eau, en même temps que la molécule se scinde en acide acétique et en un carbure qui a pour formule $C^{28}H^{14}$, le *diphénylméthylmétane* :

$$C^{32}H^{16}O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^{28}H^{14}.$$

Le méthydiphénylacétone est réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, d'où résulte un carbure $C^{32}H^{18}$, le *diphényléthylmétane*, deux équivalents d'hydrogène remplaçant les deux équivalents d'oxygène :

$$C^{32}H^{16}O^2 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{32}H^{18}.$$

Enfin, oxydé par le chromate de potassium et l'acide sulfurique, il donne de l'acide diphénylméthylacétique $C^{30}H^{14}O^4$:

$$C^{32}H^{16}O^2 + 4O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{30}H^{14}O^4.$$

Il se forme en même temps un peu de benzophénone et d'acide benzoïque. Cet acide, dont les cristaux fondent à 173°, est très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther, l'alcool, le toluène, l'acide acétique cristallisable (Thörner et Zincke).

II

DIMÉTHYLDIPHÉNYLCARBONYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{16}O^2$.
Atom. . . . . $C^{16}H^{16}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^6H^5} > CH.CH^2.CO.C^6H^5$.

Corps obtenu par Graebe en chauffant, à 140-150°, 10 p. d'acétophénone avec 2 p. de phosphore amorphe et 12 à 13 p. d'acide iodhydrique bouillant à 127°. Après 7 à 8 heures de chauffe, les tubes contiennent un corps cristallisé que l'on purifie dans l'alcool.

Il est en lamelles blanches ou en tables transparentes, incolores, fusibles à 70°, distillant vers 340-345°. Il est insoluble dans l'alcool, fort peu dans l'alcool, mais très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{16}H^8O^2 + 2HI = C^{32}H^{16}O^2 + H^2O^2 + I^2.$$

Il présente d'ailleurs avec l'acétophénone la même relation que la pinacoline avec l'acétone :

$$2C^{16}H^8O^2 + H^2 - H^2O^2 = C^{32}H^{16}O^2.$$

Par une action plus profonde, l'acide iodhydrique le change en un carbure $C^{32}H^{18}$ isomérique avec le diphényldiméthyléthane, sans doute le dibenzyldiméthylméthane; en atomes :

$$C^{16}H^{18} = (C^6H^5.CH^2)^2.CH.CH^3;$$

carbure qui prend d'ailleurs directement naissance lorsque l'on attaque l'acétophénone par l'acide iodhydrique et le phosphore, à la température de 180°.

Le diméthyldiphénylcarbonyle se combine avec le brome; l'acide chromique le dédouble en deux molécules d'acide benzoïque. Chauffé avec de la chaux sodée, vers 400°, il donne encore de l'acide benzoïque, accompagné d'un liquide huileux, sans doute un carbure d'hydrogène.

Enfin, on a encore signalé l'existence d'un troisième acétone répondant à la formule $C^{32}H^{16}O^2$, auquel on a attribué pour formule atomique :

$$C^6H^5.CO.CH^2.C^6H^4.C^2H^5 \text{ ou } C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4.C^2H^5.$$

Il a été préparé par Radziszewski en oxydant le carbure $C^{32}H^{18}$, dérivé de l'éthylbenzine. La réaction est complexe, car il est accompagné d'acide p-benzoylbenzoïque, comme produit principal, d'une petite quantité d'acides téréphtalique, benzoïque et carbonique.

Il cristallise dans l'éther en cristaux rhombiques, fusibles à 120°.

ACÉTONES $C^{34}H^{18}O^2$

I

DIXYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . $C^{34}H^{18}O^2$.
Atom. . . . . $C^{17}H^{18}O = [(CH^3)^2.C^6H^3]^2.CO$.

Composé préparé synthétiquement par Ador et Rilliet en attaquant le xylol, $C^{16}H^{10}$; en atomes,

$$C^8H^{10} = C^6H^4(CH^3)^2,$$

par l'oxychlorure de carbone, en présence du chlorure d'aluminium.

Liquide ne se congelant pas à — 60°, bouillant à 340°, donnant par une ébullition prolongée avec l'eau un carbure $C^{34}H^{16}$:

$$C^{34}H^{18}O^2 - H^2O^2 = C^{34}H^{16}.$$

Chauffé avec de la potasse, il se change en un acide organique ayant pour formule $C^{18}H^{10}O^4$.

II

PHÉNYLCYMYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{34}H^{18}O^2$.
Atom. . . . . $C^{17}H^{18}O = C^6H^5.CO.C^6H^3 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown C^3H^7 \end{matrix}$.

Se prépare synthétiquement par la méthode de Kollarits et Merz, c'est-à-dire en chauffant du cymène avec de l'acide benzoïque et de l'anhydride phosphorique.

Il prend encore naissance lorsque l'on fait bouillir du cymène avec du chlorure de benzoyle et de la poudre de zinc (Grucarevic, Merz).

Liquide bouillant à 340°, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant.

III

DURYLBENZOYLE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{34}H^{18}O^2$.
{ Atom. . . . . . $C^{17}H^{18}O = C^6H(CH^3)^4.CO.C^6H^5$.

Syn. : *Phényldurylcarbonyle.*

Obtenu synthétiquement par Ador, Krafts et Friedel en attaquant le durol par le chlorure benzoïque, en présence du chlorure d'aluminium.

A cet effet, 85 grammes de durol, provenant de l'action du chlorure de méthyle sur le toluène, sont dissous à chaud dans un excès de chlorure benzoïque; on ajoute, par petites parties, 100 grammes de chlorure d'aluminium, en élevant peu à peu la température jusqu'à 120°, ce qui détermine un abondant dégagement d'acide chlorhydrique; le produit de la réaction encore chaud est versé dans de l'eau, puis on filtre pour séparer le liquide aqueux du produit qui s'est solidifié. Ce dernier, traité d'abord par la soude étendue, puis dissous dans le toluène, est soumis à la distillation fractionnée : à la deuxième rectification, il passe vers 345°.

Le durylbenzoyle fond à 119° et la température se maintient à 117°,2 pendant qu'il cristallise. Il est très soluble dans l'alcool bouillant, dont il se sépare par le refroidissement en petits prismes aciculaires; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 8,17 (théorie 8,22).

Fondu avec de la potasse caustique, il ne donne que de l'acide benzoïque et du durol.

Il est vivement attaqué par l'acide nitro-sulfurique, même en refroidissant le mélange; mais il n'y a pas d'oxydation et l'on n'observe que la formation d'un dérivé nitré.

En laissant tomber par petites portions du durylbenzoyle pulvérisé dans du brome, il y a élévation de température et dégagement d'une faible quantité d'acide bromhydrique; après un quart d'heure d'action, on chauffe avec précaution pour enlever la majeure partie du brome; il reste alors une masse cristalline imprégnée de brome et de bromure de benzoyle :

$$C^{34}H^{18}O^2 + 2Br = C^{20}H^{13}Br + C^{14}H^5BrO^2.$$

Le dégagement d'acide bromhydrique, qui a lieu surtout pendant l'élimination du brome en excès, indique une véritable substitution qui change le monobromodurol en dérivé dibromé, dernier corps qui est le produit principal de la réaction et que l'on isole facilement en reprenant par l'alcool la matière cristalline restée sur le filtre.

Les premiers cristaux déposés constituent en effet du dibromodurol fondant à 202-203°; il se dépose ensuite des aiguilles plus fusibles, qui paraissent être des

produits de substitution bromés, puis une huile bromée, cristallisable, à peine soluble dans l'alcool bouillant, fondant à 224-225°, répondant à la formule :

$$C^{34}H^{15}Br^{5}O^{2}.$$

Par réduction, vers 220-240°, avec l'acide iodhydrique et le phosphore, le durylbenzoyle donne un carbure d'hydrogène, le durylbenzyle, $C^{34}H^{20}$, corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 60°,5, bouillant vers 310° :

$$C^{34}H^{18}O^{2} + 2H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{34}H^{20}.$$

Oxydé en solution alcaline par le permanganate de potassium, il engendre un acide bibasique $C^{22}H^{12}O^{8}$, ainsi qu'un autre acide qui paraît répondre à la formule $C^{22}H^{6}O^{20}$, et un troisième qui fond à 180°, cristallisable dans l'alcool, à peine soluble dans l'eau.

L'acide azotique fournit de l'acide benzoylcuminique, $C^{34}H^{14}O^{10}$, et deux autres acides organiques, l'un fondant à 174°, l'autre à 280° (Meyer, Ador).

ACÉTONES $C^{40}H^{24}O^{2}$.

DÉSOXYCUMINOÏNE.

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{24}O^{2}$.
Atom. . . . $C^{20}H^{24}O^{2} = C^{3}H^{7}.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CO.C^{6}H^{4}.C^{3}H^{7}$.

Corps obtenu par Boesler en traitant le cuminol par l'acide chlorhydrique et le zinc, en présence d'un peu d'alcool.

Fines aiguilles fusibles à 58°, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

CUMINOÏNE

Formules { Equiv. . . . $C^{40}H^{24}O^{4}$.
Atom . . . . $C^{20}H^{24}O^{2} = C^{3}H^{7}.C^{6}H^{4}.CH(OH).CO.C^{6}H^{4}.C^{3}H^{7}$.

Préparé par Boesler en faisant bouillir pendant une heure et demie 10 p. de cuminol, 2 p. de cyanure de potassium et 20 p. d'alcool. Lorsqu'on ajoute aux eaux mères 3 p. de cyanure et qu'on recommence l'ébullition, on obtient encore une certaine quantité de produit.

Aiguilles fusibles à 98° (Boesler), à 101° (Widmann), à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, un peu moins dans la ligroïne. Une lessive de soude colore la solution alcoolique en violet; il y a réduction avec la liqueur de Fehling.

Avec l'amalgame de sodium, il y a fixation d'hydrogène, formation d'*hydrocuminoïne*, probablement une pinacone, fusible au voisinage de 190°.

D'après Raab, il se forme par oxydation de ce corps une substance cristallisée, ayant pour formule $C^{40}H^{24}O^{4}$.

L'acétate $C^{44}H^{26}O^{6} = C^{40}H^{22}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})$; en atomes :

$$C^{22}H^{26}O^{3} = C^{20}H^{23}(C^{2}H^{3}O)O^{2},$$

est en prismes brillants, ou en tablettes fusibles à 75°, très solubles dans l'alcool (Widmann).

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-18}O^{2}$

I

DIPHÉNYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{8}O^{2}$
Atom . . . . $C^{13}H^{8}O = C^{6}H^{4}.CO.C^{6}H^{4}$.

Syn. : *Diphénylène-carbonyle.*

Il prend naissance dans plusieurs réactions :

Lorsqu'on distille l'acide diphénique avec de la chaux (Fittig et Ostermayer) :

$$C^{28}H^{8}Ca^{2}O^{8} = C^{2}Ca^{2}O^{6} + C^{26}H^{8}O^{2}.$$

Dans l'oxydation de l'alcool fluorénique (Barbier) :

$$C^{26}H^{10}O^{2} + H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{26}H^{8}O^{2}.$$

En oxydant le phénanthraquinon avec une solution alcaline de permanganate de potassium (Anchütz, Japp), ou avec de la chaux sodée (Anchütz et Schultz).

Pour le préparer, on chauffe une partie d'acide diphénique avec deux parties de chaux et on fait cristalliser dans l'alcool le produit de la distillation, afin de séparer la matière rouge qui l'accompagne (Fittig, Ostermayer).

Il se présente sous forme de grandes tables rhomboïdales et translucides, ou en longues aiguilles, s'il a été obtenu par cristallisation dans l'alcool faible. Il fond à 81-82° (Barbier), 83-84° (F. et O.), et distille au delà de 300°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le permanganate de potassium l'oxyde et le change en acide phtalique. Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en *acide diphényl-monocarbonique*, par simple fixation des éléments de l'eau :

$$C^{26}H^{8}O^{2} + KHO^{2} = C^{26}H^{9}KO^{4}.$$

Ce sel potassique, qui cristallise mal, est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il fond à 102-103°. Le sel calcique fournit du diphényle à la distillation sèche.

Chauffé au rouge avec de la limaille de zinc, l'acétone diphénylique donne du diphénylméthane, $C^{26}H^{10}$.

La formule rationnelle

$$C^{2}H^{2}(C^{24}H^{8}) + O^{4} = C^{26}H^{8}O^{2} + H^{2}O^{2},$$

rend compte de la formation de cet acétone à partir du fluorène, et sa production au moyen de l'acide diphényloxalique est exprimée par la réaction suivante :

$$C^{24}H^{8}(C^{4}H^{2}O^{8}) = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{26}H^{8}O^{2},$$

réactions qui font ressortir clairement les relations qui existent entre le fluorène $C^{2}H^{2}(C^{26}H^{6})$, le phénanthrène $C^{4}H^{2}(C^{28}H^{8})$, et le diphényle $C^{24}H^{8}(H^{2})$. Elles démontrent aussi que le diphényl-carbonyle et tous les dérivés qu'il engendre, soit par fixation d'eau, comme l'acide diphénylformique, soit par fixation d'hydrogène, comme l'alcool fluorénique, sont des dérivés immédiats du fluorène.

Enfin, cet acétone se rapproche, d'après son mode de formation, de l'oxyde d'allylène et du camphre, qui constituent une nouvelle classe de composés aldéhydiques, désignés par M. Berthelot, sous le nom de ***carbonyles***.

Le *dibromodiphénylacétone* $C^{26}H^{6}Br^{2}O^{2}$; en atomes :

$$C^{13}H^{6}Br^{2}O = C^{6}H^{3}Br.CO.C^{6}H^{3}Br,$$

a été obtenu par Holne en oxydant par un mélange acétique d'acide chromique, non en excès, le dibromofluorène, fusible à 166°.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, fusibles à 142°,5, solubles dans l'éther et dans la benzine.

En présence d'un excès d'acide chromique, on obtient un isomère fusible à 197°. La potasse en fusion agit sur cette dernière modification en donnant un acide dibromophénylbenzoïque, $C^{26}H^{8}Br^{2}O^{4}$; en atomes :

$$C^{12}H^{7}Br^{2}.CO^{2}H,$$

soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, cristallisable en aiguilles blanches, qui fondent à 212°.

Le *nitrodiphénylacétone*, $C^{26}H^{7}(AzO^{4})O^{2}$; en atomes :

$$C^{13}H^{7}AzO^{3} = C^{6}H^{4}.CO.C^{6}H^{3}(AzO^{2}),$$

a été préparé par Schultz en dissolvant à froid le diphénylacétone dans l'acide nitrique fumant.

Il est en aiguilles ou en lamelles jaunes, fusibles à 222°, sublimables, très peu solubles dans l'alcool.

Le *dinitrodiphénylacétone*, $C^{26}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{2}$; en atomes :

$$C^{13}H^{6}Az^{2}O^{5} = C^{6}H^{3}(AzO^{2}).CO.C^{6}H^{3}(AzO^{4})$$

s'obtient de la même manière que le précédent, mais à chaud. Il se forme encore lorsque l'on oxyde le dinitrofluorène ou l'alcool fluorénique par l'acide nitrique, ou encore l'acide dinitrodiphényléthylène glycolique par l'acide chromique.

Longues aiguilles fines, d'un jaune clair, fondant à 290°, assez solubles dans le xylène, fort peu dans l'alcool bouillant, donnant par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique une base cristallisée.

L'*acide disulfoné*, $C^{26}H^{6}O^{2}S^{4}O^{12}$; en atomes :

$$(C^{6}H^{5}SO^{3}H)^{2}.CO,$$

se prépare au moyen de l'acide sulfurique, à une température de 250-260° (Schimdt,

Schultz). Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en acide dioxyphénylbenzoïque, $C^{26}H^{10}O^{6}$.

Hexaoxydiphénylacétone.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{8}O^{14}$.
Atom . . . . $C^{13}H^{8}O^{7} = [(OH)^{3}.C^{6}H]^{2}.CO$.

Dérivé obtenu par Barth et Goldschmiedt en faisant bouillir pendant quelques minutes l'acide ellagique avec une lessive de soude très concentrée :

$$C^{28}H^{8}O^{16} + H^{2}O^{2} = C^{2}O^{4} + C^{26}H^{6}O^{14}.$$

On acidifie le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique, puis on agite le tout avec de l'éther.

Il est en prismes microscopiques, qui ne fondent qu'à une température élevée; vers 250°, il noircit, sans avoir encore subi un commencement de fusion.

Il est très peu soluble dans l'eau, même à chaud, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, très soluble au contraire dans l'alcool.

Sa solution aqueuse, traitée par un peu de potasse ou de soude caustique, prend une coloration brun jaunâtre; par l'agitation, la couleur passe au jaune rougeâtre, puis au rouge carmin; enfin, par l'addition d'eau, le liquide prend de nouveau une teinte jaune.

L'addition d'un alcali dans le soluté alcoolique détermine la formation d'un précipité vert; en ajoutant de l'eau, il se développe une couleur rouge carmin et le précipité se redissout. Le perchlorure de fer colore en bleu verdâtre une solution très étendue et donne lieu à un précipité noirâtre dans une solution concentrée, précipité qui se redissout dans un excès d'eau.

Les sels ferreux se comportent comme avec l'acide pyrogallique. L'acétate de plomb donne naissance à un précipité vert clair, qui devient rapidement foncé; avec l'acétate de cuivre, il se produit seulement une coloration d'un vert foncé.

Les carbonates alcalins agissent comme les alcalis, à cela près qu'il y a dégagement d'acide carbonique.

Enfin la poudre de zinc fournit à chaud du fluorène.

II

ACÉTONES $C^{28}H^{10}O^{2}$.

OXANTHRANOL.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{10}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{14}H^{10}O^{2} = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} CO \\ CH(OH) \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{4}$.

Syn. : *Anthrahydroquinon.*

Corps obtenu par Graebe et Liebermann en chauffant modérément avec une

lessive de soude un mélange d'anthraquinon et de limaille de zinc. On précipite par un acide, autant que possible à l'abri de l'air.

Dérivé très instable, qui s'oxyde facilement à l'air pour reproduire son générateur. Il donne avec les alcools des dérivés éthérés que l'on prépare au moyen des iodures alcooliques, en présence des alcalis, ou en attaquant à froid par l'acide chromique, en solution acétique, les hydrures des homologues de l'anthracène.

Le *méthyloxanthranol*, $C^2H^2(C^{28}H^{10}O^4)$; en atomes :

$$C^{15}H^{12}O^2 = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \quad \diagdown \\ \diagdown C(C^3)OH \diagup \end{matrix} C^6H^4,$$

se prépare comme l'isoamyloxanthranol, mais plus difficilement.

Comme il est moins soluble dans l'alcool que ses homologues supérieurs, on le traite par l'alcool bouillant. Mais comme on dissout en même temps l'anthraquinon en excès, il faut, pour l'en débarrasser, soumettre de nouveau le mélange à l'action de la potasse et de la poudre de zinc. On fait cristalliser finalement le produit dans la benzine.

Le méthyloxanthranol est en cristaux fusibles à 187° ; ses solutions sont fluorescentes. Il ne se comporte pas comme ses homologues vis-à-vis de l'acide iodhydrique, car il donne avec ce réactif du bihydrure d'anthracène et non de l'hydrure de méthylanthracène. Il n'est attaqué ni par le perchlorure de phosphore, ni par les alcalis et la limaille de zinc.

L'*éthyloxanthranol*, $C^4H^4(C^{28}H^{10}O^4)$, se prépare en chauffant vers 100° l'oxanthranol avec de la soude et de l'éther éthyliodhydrique. La fin de la réaction est annoncée par la disparition de la couleur rouge de la solution alcaline.

Le produit de la réaction, insoluble dans la liqueur alcaline, est lavé à l'eau, épuisé vers 40° par de l'alcool, véhicule qui laisse l'anthraquinon régénéré et dissout le produit éthylé. En ajoutant brusquement de l'eau à la solution, il se dépose un liquide huileux qui se concrète difficilement ; mais si l'on ajoute l'eau peu à peu, on obtient par le repos des cristaux aiguillés, parfaitement incolores.

L'éthyloxanthranol est en aiguilles, fusibles à 107°, se décomposant partiellement à la distillation, insolubles dans les alcalis.

Chauffé avec de la limaille de zinc et de l'ammoniaque, il se transforme en éthylhydroanthranol $C^{32}H^{16}O^2$; l'acide iodhydrique le réduit à l'état de carbure $C^{32}H^{16}$.

Avec le brome et l'acide acétique glacial, il donne un dérivé cristallisé $C^{28}H^{12}Br^2O^2$ qui fond à 123° et que l'acide chromique, en solution acétique, transforme en anthraquinon.

A la distillation, il perd une molécule d'eau et se change en anhydride $C^{32}H^{12}O^2$, qui cristallise en longues aiguilles.

Avec le perchlorure de phosphore, il engendre un dérivé chloré, cristallisé, $C^{32}H^{15}ClO^2$, qui fond à 88-89°, et que l'eau décompose à l'ébullition en acide chlorhydrique et en éthyloxanthranol :

$$C^{32}H^{15}ClO^2 + H^2O^2 = HCl + C^{32}H^{16}O^4.$$

L'*isobutyloxanthranol*, $C^8H^8(C^{28}H^{10}O^4) = C^{36}H^{18}O^4$, cristallise en prismes dans l'alcool, en aiguilles dans un mélange de benzine et de ligroïne.

Il fond à 130°; l'acide sulfurique le dissout avec une couleur jaune.

Le chlorure, $C^{36}H^{17}ClO^{2}$, est en cristaux fusibles à 78°. L'eau reproduit le générateur, avec dégagement d'acide chlorhydrique. A froid, le gaz ammoniaque est sans action sur lui.

L'isoamyloxanthanol, $C^{38}H^{20}O^{4} = C^{10}H^{10}(C^{28}H^{10}O^{4})$, se prépare en chauffant pendant 12 heures, au réfrigérant ascendant, 120 p. d'anthraquinon, humecté d'alcool faible, avec 120 p. de potasse caustique, 5 litres d'eau, 250 p. de limaille de zinc et 100 p. de bromure isoamylique. Après 12 heures d'ébullition, on distille l'excès de bromure, on agite à l'air, on filtre et on épuise le précipité par l'alcool tiède.

On dissout ainsi l'amyloxanthranol, l'anthraquinon en excès restant comme résidu avec la poudre de zinc et pouvant servir à une autre opération. On précipite par l'eau, puis on fait cristalliser dans un mélange de benzine et de ligroïne. En ajoutant à la solution benzinique, concentrée et froide, 3 ou 4 volumes d'éther de pétrole, on obtient de longs cristaux aiguillés.

L'amyloxanthranol est en cristaux clinorhombiques, incolores, brillants, parfois d'un jaune clair, fusibles à 125°.

Ajouté à sa solution acétique, le brome disparaît peu à peu et l'on obtient des cristaux durs, incolores, fusibles à 119°, ayant pour formule $C^{38}H^{18}Br^{2}O^{2}$.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique fumant et du phosphore rouge, il donne de l'hydrure d'amylanthracène, produit huileux, incolore, fluorescent, bouillant au delà de 360°, soluble en toute proportion dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique.

Il ne fournit pas de dérivé acétylé.

L'acide sulfurique concentré le dissout à froid, avec une couleur jaune rougeâtre, qui passe au rouge cerise sous l'influence de la chaleur, avec dégagement d'acide sulfureux. En additionnant d'alcool ce soluté sulfurique refroidi, il se précipite des aiguilles jaunes, fusibles à 206°, solubles dans l'alcool bouillant, avec une belle fluorescence verte, ayant pour formule $C^{38}H^{14}O^{2}$.

Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, ce dernier dérivé fournit un composé cristallisable dans l'alcool, fusible à 157°, accompagné d'un corps soluble dans l'ammoniaque, l'acide anthraquinon-carbonique, $C^{30}H^{8}O^{8}$.

Si, au contraire, on réduit le corps $C^{38}H^{14}O^{2}$ par de l'acide iodhydrique et l'acide acétique, en présence du phosphore rouge, on obtient un carbure qui cristallise en aiguilles fusibles à 92°, ayant pour formule $C^{38}H^{18}$.

BENZYLIDÉNACÉTOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{12}O^{2}$
Atom. . . . . $C^{15}H^{12}O = C^{6}H^{5}.CH{:}CH{:}CO.C^{6}H^{5}$.

Syn. : *Phénylcinnamone.*

Produit de condensation obtenu par Claisen et Claparède :

En traitant un mélange d'essence d'amandes amères et d'acétophénone par l'acide chlorhydrique gazeux ;

En chauffant ce même mélange avec de l'anhydride acétique, à une température de 160° ;

En additionnant d'acide sulfurique un mélange d'essence d'amandes amères, d'acétophénone et d'acide acétique glacial :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{16}H^{8}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{12}O^{2}.$$

Pour le préparer, on sature à froid d'acide chlorhydrique gazeux un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'acétophénone. Après 12 heures de contact, on chauffe à 100° la masse cristalline formée, afin de chasser l'acide chlorhydrique et on opère la purification dans le pétrole léger bouillant.

Il cristallise par le refroidissement en grands prismes, transparents, jaunâtres ; par évaporation, en tablettes orthorhombiques volumineuses, qui deviennent lentement opaques. Il fond à 57-58° et bout sans altération vers 350°. Il est soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, à peine dans l'alcool froid et très peu dans le pétrole.

L'acide nitrique l'attaque avec formation d'acide benzoïque et d'un peu d'acide benzoylformique.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, vers 200°, il se dédouble partiellement en essence d'amandes amères et en acétophénone.

L'acide iodhydrique et le phosphore le transforment en *dibenzylméthane*, $C^{30}H^{16}$, carbure identique à celui que Graebe a obtenu par réduction du dibenzylacétone.

En attaquant par le brome sa solution chloroformique, on obtient un produit d'addition $C^{30}H^{12}O^{2},Br^{2}$; en atomes :

$$C^{6}H^{5}.CHBr.CHBr.CO.C^{6}H^{5}.$$

Ce dibromure cristallise en prismes courts, incolores, fondant à 156-157°, peu soluble dans l'alcool froid, mais très soluble à l'ébullition.

Dans la préparation du benzylidénacétophénone, il se produit d'abord une combinaison chlorhydrique $C^{30}H^{12}Cl^{2}O^{2}$; en atomes :

$$C^{6}H^{5}.CHCl.CH^{2}CO.C^{6}H^{5} \text{ ou } C^{6}H^{5}.CH^{2}.CHCl.CO.C^{6}H^{5}$$

que l'on peut isoler au moyen de l'alcool bouillant, véhicule dans lequel elle cristallise par le refroidissement en lamelles rhombiques, fondant à 119-120°, mais en perdant de l'acide chlorhydrique, peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'éther.

ACÉTONES $C^{2n}H^{n-20}O^{2}$.

DIBENZYLIDENACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{34}H^{14}O^{2}$
{ Atom. . . . . $C^{17}H^{14}O = (C^{6}H^{5}.CH : CH)^{2}.CO.$

D'après Claisen et Claparède, l'essence d'amandes amères réagit directement sur le phorone, l'oxyde de mésityle et l'acétone : le premier ne donnant pas de produit de condensation, le second s'unissant à une molécule et le troisième à deux molécules d'aldéhyde. Cette dernière combinaison constitue le dibenzylidène-acétone.

Lorsque l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange formé

de deux molécules d'essence d'amandes amères et d'une molécule d'acétone ordinaire, le liquide s'épaissit, se colore peu à peu en rouge et abandonne finalement des cristaux rouges. Le tout se prend en masse par l'addition de l'eau et la couleur rouge fait place à une coloration jaune brun, plus claire; on lave à l'alcool, puis à l'éther, et on fait cristalliser le produit dans l'alcool bouillant. Afin d'éviter autant que possible la formation de produits résineux, il est bon d'opérer la saturation dans un mélange réfrigérant.

Il prend encore naissance, en même temps que le benzylidène-acétone, lorsque l'on fait réagir une lessive de soude sur un mélange d'essence d'amandes amères et d'acétone :

$$2C^{14}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{6}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{34}H^{14}O^{2}.$$

On peut encore suivre la marche suivante : on verse dans un mélange refroidi, formé de 20 p. de benzaldéhyde et de 6 p. d'acétone ordinaire, 40 p. d'acide acétique et 30 p. d'acide sulfurique. On laisse le tout pendant 7 à 8 heures dans la glace, puis on ajoute de l'eau, ce qui fournit un précipité qui est lavé à la soude et cristallisé dans l'éther.

Il se dépose par évaporation lente de sa solution éthérée en tablettes quadratiques, incolores ou jaunâtres, transparentes, fusibles à 112°, solubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'éther, encore moins dans l'alcool.

L'acide sulfurique le dissout en prenant une coloration orangée. L'acide chlorhydrique le colore en rouge, coloration qui disparaît par une addition d'eau.

En solution dans l'acétone ou dans le chloroforme, il donne un tétrabromure $C^{34}H^{14}O^{2}.Br^{4}$; en atomes :

$$C^{17}H^{14}Br^{4}O = (C^{6}H^{5}.CHBr.CHBr)^{2}CO,$$

qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 206-208°, peu solubles dans l'alcool et le chloroforme.

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-22}O^{2}$

I

PHÉNYLNAPHTYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{34}H^{12}O^{2}$
{ Atom. . . . . $C^{17}H^{12}O = C^{6}H^{5}.CO.C^{10}H^{7}$.

A 170-180°, le zinc réagit énergiquement sur un mélange de naphtaline et de chlorure de benzoyle : il se dégage de l'acide chlorhydrique et la réaction est terminée au bout de 30 à 40 minutes.

Le produit de la réaction est un liquide visqueux, qui ne se concrète que lentement. Lorsqu'on la soumet à la distillation, la napthaline en excès passe d'abord au-dessus de 300°, puis on recueille une huile rougeâtre à odeur d'essence d'amandes amères, tandis qu'il reste dans la cornue un résidu charbonneux. L'huile distillée, qui se prend d'ailleurs en cristaux avec le temps, est purifiée dans l'alcool éthéré, ce qui fournit des prismes modifiés par les faces de la pyramide. Les eaux

mères abandonnent de nouveaux prismes, mélangés de fines aiguilles, puis un corps huileux qu'une nouvelle cristallisation dédouble en prismes et en aiguilles, constituant deux modifications α et β.

Pour avoir un rendement satisfaisant, la proportion de zinc ne doit pas être trop considérable; il est bon de n'ajouter le métal que par fragments de la grosseur d'une lentille ou une lamelle de zinc entourée d'un fil de cuivre. Le fer se comporte de la même manière.

Le chlorure benzoïque pur n'agit pas sur la naphtaline; mais s'il contient un peu d'acide benzoïque et de perchlorure de phosphore, la réaction est vive vers 200-220° et n'exige que quelques heures pour s'accomplir, surtout si l'on a soin d'ajouter un peu de ces deux corps, lorsqu'elle vient à se ralentir. Le rendement est alors à peu près le même qu'avec le zinc : 40 grammes de chlorure benzoïque et 50 grammes de naphtaline peuvent fournir 54 grammes d'acétones bruts (Grucarevic, Merz).

La réaction est la suivante :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^{20}H^8 = HCl + C^{34}H^{12}O^2.$$

L'*α-phénylnaphtylacétone* se forme encore lorsque l'on chauffe vers 200° l'acide α-naphtoïque avec de la benzine et de l'anhydride phosphorique (Kollarits et Merz).

Il est en prismes fusibles à 75°,5, solubles à 12° dans 41 p. d'alcool absolu.

Broyé avec de la chaux sodée et chauffé vers 350°, il se dédouble partiellement, comme son isomère, en naphtaline qui se sublime et en benzoate de sodium :

$$C^{34}H^{12}O^2 + NaHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + C^{20}H^8.$$

Le β-*phénylnaphtylacétone* se forme, en même temps que le précédent, lorsque l'on chauffe un mélange de naphtaline, d'acide benzoïque et de perchlorure de phosphore (Kollarits).

On l'obtient encore, soit dans la réaction du carbure sur le chlorure benzoïque, en présence du zinc, soit en chauffant l'acide naphtoïque-β avec de la benzine et de l'anhydride phosphorique.

Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 82°, solubles dans 49 p. d'alcool absolu, à la température de 12° (K. et M.).

II

BENZYLNAPHTYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{36}H^{14}O^2$.
Atom . . . . . . $C^{18}H^{14}O = C^6H^5.CH^2.CO.C^{10}H^7$.

Obtenu synthétiquement par Græbe et Bungener en attaquant par le chlorure d'aluminium un mélange de chlorure α-toluylique et de naphtaline :

$$C^{16}H^7ClO^2 + C^{20}H^8 = HCl + C^{36}H^{14}O^2.$$

Il cristallise dans l'alcool en tablettes fusibles à 57°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide iodhydrique le réduit et le transforme en *benzylnaphtylméthane*, $C^{36}H^{16}$.

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-24}O^2$

I

BENZOYLDIPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{14}O^2$
Atom. . . . . $C^{19}H^{14}O = C^{12}H^9.CO.C^6H^5$.

En faisant agir le chlorure d'aluminium sur un mélange de diphényle et de chlorure de benzoyle, versant le produit dans l'eau et traitant par une lessive de soude, on obtient comme résidu une matière résinoïde, mélange de dibenzoyldiphényle et de monobenzoyldiphényle; on sépare assez facilement celui-ci au moyen d'une petite quantité d'alcool bouillant.

Le benzoyldiphényle, à l'état cristallisé, fond à 106°; il est très soluble dans l'éther et la benzine, ainsi que dans l'alcool chaud, dernier caractère qui le distingue du dibenzoyldiphényle (Wolf).

II

PARA-PHÉNYLBENZOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{14}O^2$
Atom. . . . . $C^{19}H^{14}O = C^6H^5CO.C^6H^4.C^6H^5$.

Composé obtenu par Golsmiedt en attaquant par une quantité calculée d'acide chromique un soluté acétique de p-benzyldiphényle $C^{38}H^{16}$:

$$C^{36}H^{16} + 2O^2 = H^2O^2 + C^{38}H^{14}O^2.$$

Cristaux brillants, fusibles à 104°, très solubles dans l'alcool, la benzine et le chloroforme.

L'amalgame de sodium reproduit le générateur et l'acide chromique engendre de l'acide p-benzylbenzoïque[1].

Résaurine.

Formules { Équiv. . . . $C^{38}H^{14}O^{12}$
Atom. . . . $C^{19}H^{14}O^6 = [CH^3(OH)^2]^2.C \langle {}^{O}_{C^6H^3(OH)}$.

Lorsque l'on chauffe, pendant une heure environ, à 140-145°, 1 p. d'acide for-

1. *Monats. für Chemie*, t. II, 437.

mique avec 2 p. de résorcine et autant de chlorure de zinc, et que l'on reprend par l'eau le produit de la réaction, on obtient un corps cristallin, homologue de l'aurine, la *résaurine.*

En remplaçant dans cette préparation la résorcine par le phénol, on a un corps amorphe, rouge, qui paraît identique avec l'aurine, dont il offre d'ailleurs la composition.

La résaurine est une poudre cristalline rouge, hygroscopique, peu soluble dans l'acide acétique et les acides minéraux étendus, encore moins dans l'éther, très soluble dans l'alcool. Les alcalis la dissolvent avec une coloration rouge clair (Nencki, Schmid).

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-26}O^2$

PHÉNYLOXANTHRANOL.

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{14}O^4$
Atom. . . . $C^{20}H^{14}O^2 = CO < {C^6H^4 \atop C^6H^4} > C(OH).C^6H^5.$

Dérivé obtenu par Bæyer en faisant bouillir le phénylanthranol, $C^{40}H^{14}O^2$, avec du permanganate de potassium et de l'acide acétique. On précipite par l'eau, on dissout le précipité dans l'alcool et on précipite de nouveau par l'eau, puis on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

Il est en petites tablettes fusibles à 208°, insolubles dans l'eau et les alcalis, très solubles dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout en donnant un soluté rouge pourpre.

La limaille de zinc et l'acide acétique le ramènent par réduction à l'état de phénylanthranol.

L'acétate, $C^{40}H^{12}O^2(C^4H^4O^4)$, cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 194-196°.

Le *dérivé benzinique* $C^{52}H^{18}O^2 = C^{40}H^{12}O^2(C^{12}H^6)$ prend naissance lorsque l'on attaque par la benzine une dissolution sulfurique de phényloxanthranol et que l'on précipite par l'eau :

$$C^{40}H^{14}O^4 + C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{52}H^{18}O^2.$$

Ce corps cristallise dans un mélange d'alcool et de benzine.

OXYPHÉNYLOXANTHRANOL.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{14}O^6$
Atom. . . . . $C^{20}H^{14}O^3 = CO < {C^6H^4 \atop C^6H^4} > C < {OH \atop C^6H^4.OH.}$

Se forme en oxydant le composé précédent par le permanganate de potassium en solution alcaline (Pechmann).

Cristaux jaunes, fondant à 194°, mais en s'altérant et en prenant une coloration

brune. Ils se dissolvent dans les alcalis avec une coloration jaune; dans l'acide sulfurique, avec une coloration rouge.

Par oxydation avec l'acide chromique, en présence de l'acide acétique, il y a formation d'anthraquinon.

DIOXYPHÉNYLOXANTHRANOL.

Formules { Equiv. . . . . $C^{40}H^{14}O^{8}$
Atom. . . . $C^{20}H^{14}O^{4} = CO \left\langle \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ C^{6}H^{3}(OH) \end{matrix} \right\rangle C(OH).C^{6}H^{4}(OH)$.

Syn. : *Phénolphtalidéïne.*

Lorsque l'on expose à l'air la phtalidine précipitée par l'eau, elle se dissout dans l'acide sulfurique, non plus avec une couleur jaune rougeâtre, mais avec une coloration violette. C'est le résultat d'une oxydation qu'il est facile d'effectuer de plusieurs manières. Le meilleur procédé est le suivant :

On dissout la phtalidine, provenant de 20 grammes de phtaline, dans un soluté faible de soude, et on ajoute une solution de 24 grammes de manganate de potassium. Après une heure de contact, on détruit l'excès de manganate par l'alcool et on précipite par l'acide sulfurique dilué; on fait cristalliser le précipité dans l'alcool faible ou dans l'acide acétique cristallisable, dernier véhicule qui l'abandonne en tables clinorhombiques.

La phtalidéïne du phénol se dissout dans la potasse avec une coloration jaune et les acides la précipitent en flocons incolores. Avec le chlorure de chaux, il y a dissolution, avec une couleur rouge qui vire aussitôt au jaune. La solution dans l'acide sulfurique concentré est violette; elle présente un beau spectre d'absorption, caractérisé par trois raies noires dans la portion moyenne du spectre; à chaud, elle donne de l'oxyanthraquinon et de l'acide phtalique. La limaille de zinc et la soude reproduisent le générateur.

Si, à la solution sulfurique violette, on ajoute un phénol quelconque, il se produit une coloration rouge sang et l'eau sépare un précipité rouge, amorphe. Avec le phénol ordinaire, la poudre est rouge brique; elle ne cristallise pas, se dissout dans les alcalis avec une couleur violette et présente beaucoup d'analogies avec l'acide rosolique; elle est soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme; chauffée pendant 6 heures, à 150-160°, avec 10 p. d'ammoniaque aqueuse et 10 p. d'alcool, elle donne par évaporation des aiguilles jaune clair, $C^{40}H^{15}AzO^{6}$, fusibles à 260°, solubles dans l'alcool et l'acétone, un peu moins dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, très solubles dans les alcalis et donnant avec l'acide sulfurique une solution violette.

D'après Bæyer, lorsque l'on chauffe la phtalidéïne phénolique à 120-125°, avec 5 p. de perchlorure de phosphore, on obtient des aiguilles brillantes, fondant à 156°, très solubles dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'alcool bouillant; l'acide sulfurique à chaud les dissout également. Leur analyse conduit à la formule

$$C^{40}H^{12}Cl^{2}O^{4}.$$

En ajoutant 2 p. de brome dans 1 p. de phénolphtalidéine, dissoute dans 5 p. d'alcool bouillant, on obtient un dérivé tétrabromé

$$C^{40}H^{10}Br^{4}O^{8}$$

identique avec celui qui dérive par oxydation de la tétrabromonaphtalidine. Il se dépose de sa solution alcoolique en cristaux incolores et transparents, fusibles au delà de 280°, se dissolvant dans la potasse avec une coloration jaune. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il semble donner le même dioxyanthraquinon que la phtaléine bromée. Avec l'ammoniaque, vers 200°, il y a formation de bromophénol.

Le *dérivé acétylé*, $C^{40}H^{6}Br^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, en atomes,

$$C^{20}H^{8}Br^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{4},$$

cristallise dans l'acétone en aiguilles fusibles à 182-185°, peu solubles dans l'alcool, un peu mieux dans l'acétone et dans l'acide acétique, surtout à chaud, très facilement dans la benzine et le chloroforme.

Ce corps est l'analogue de la *phtalidéine diacétylée*, $C^{40}H^{10}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, qui cristallise en petits prismes clinorhombiques, fusibles à 109° (Bæyer).

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-28}O^{2}$

DINAPHTYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{42}H^{14}O^{2}$
{ Atom. . . . . $C^{21}H^{14}O = C^{10}H^{7}CO.C^{10}H^{7}$.

Théoriquement, il peut exister plusieurs dinaphtylacétones isomériques. De fait, trois modifications ont été décrites par Merz et Grucarevic, Giuseppe, Merz et Kollarits, αβ, ββ, β.

1° *Modification* αβ.

Elle a été obtenue dans trois circonstances différentes :

En chauffant à 220°, en présence de l'anhydride phosphorique, la naphtaline avec l'acide α-naphtoïque (M. et K.) ;

En chauffant le β-chlorure naphtoïque, vers 170°-180°, avec du mercure-naphtyle (M. et G.) ;

En attaquant par une mince lame de zinc un mélange de naphtaline et de chlorure de naphtoyle-α (M. et G.).

Dans ce dernier cas, il s'établit une vive réaction et l'opération est terminée en moins de 2 heures. La distillation fournit une huile qui se prend bientôt en une masse cristalline grise, laquelle, dissoute dans le chloroforme, additionné d'alcool éthéré, donne par évaporation des prismes terminés par des pointements, puis les mêmes prismes mélangés de lamelles rougeâtres, difficiles à isoler. Les dernières eaux mères fournissent des produits résineux.

Aiguilles prismatiques, fusibles à 135°, solubles dans 77 p. d'alcool absolu, très solubles dans la benzine et dans l'éther bouillant.

Chauffées avec de la chaux sodée, vers 350°, elles donnent de la naphtaline et de l'acide naphtoïque. Ce dernier renferme à la fois les modifications α et β, que l'on peut séparer en passant par les sels calciques, le sel de calcium β étant le plus soluble.

2° *Modification* ββ.

Elle prend naissance, sous deux formes isomères, lorsque l'on chauffe à 200° l'acide β-naphtoïque avec de la naphtaline et de l'anhydride phosphorique (M. et K.); ou encore, en chauffant avec du zinc un mélange de chlorure β-naphtoïque et de naphtaline (M. et G.).

On opère la séparation par cristallisation dans un mélange d'éther et de chloroforme.

Les aiguilles, qui se déposent en premier lieu, fondent à 125°,5; elles sont solubles dans 267 p. d'alcool absolu. Elles se décomposent par la chaux sodée en naphtaline et en acide β-naphtoïque.

Il se dépose ensuite des lamelles fusibles à 165°, que l'on obtient en plus grande quantité dans la distillation sèche du β-naphtoate de calcium (Hausamann).

Ces lamelles se présentent sous la forme de cristaux soyeux, solubles dans 1250 p. d'alcool absolu à 19°, peu solubles dans l'éther, très solubles dans le chloroforme. Elles se comportent vis-à-vis de la chaux sodée comme les aiguilles précédentes, de telle sorte que les deux corps ne paraissent présenter qu'un cas d'isomérie physique.

3° *Modification* β.

Giuseppe a obtenu une dinaphthylacétone, fondant à 140°, en distillant un mélange de β-naphtylsulfite et d'oxalate acide de potassium.

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-32}O^2$.

I

DIPHÉNYLPHÉNYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{18}O^2$.
{ Atom . . . . . $C^{25}H^{18}O = (C^6H^5.C^6H^4)^2.CO$.

Syn. : *Diphénylbenzophénone*.

Composé obtenu par Weiler en attaquant à chaud par l'acide chromique le diphénylphénylméthane, $C^{50}H^{20}$:

$$C^{50}H^{20} + 2O^2 = H^2O^2 + C^{50}H^{18}O^2.$$

Il cristallise difficilement en petites aiguilles groupées en faisceaux, fondant à 226°, aisément solubles dans la benzine, moins facilement dans l'acétone et l'acide acétique, encore moins dans l'alcool et dans l'éther.

L'amalgame de sodium le convertit en un alcool secondaire, $C^{50}H^{20}O^2$, qui cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 151° (non corr.), très solubles dans l'alcool et la benzine.

II

BENZOPINACOLINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{52}H^{20}O^{2}$.
Atom . . . . . $C^{26}H^{20}O^{2} = \begin{matrix}(C^6H^5)^2.C \\ | \\ (C^6H^5)^2.C\end{matrix} > O$ (?)

On a décrit deux modifications isomériques, α et β.

1° *Modification α.*

Ce corps a été préparé par Zincke et Thörner en traitant la benzopinacone par le zinc et l'acide chlorhydrique, et aussi en attaquant le benzophénone par le zinc et l'acide sulfurique.

Il prend encore naissance lorsque l'on oxyde par l'acide chromique le tétraphényléthylène (Behr).

Pour le préparer, on chauffe à 190-200° la benzapinacoline : il se forme du benzophénone et du benzhydrol que l'on enlève au moyen de la ligroïne, et l'on fait cristalliser le résidu dans l'éther.

Aiguilles fusibles à 204-205°, à peine solubles dans l'alcool froid et l'acide acétique glacial, très solubles dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, beaucoup moins dans l'éther. Par oxydation, il donne du benzophénone.

Ce corps est très stable, car il n'est pas altéré à la température de 350°. Traité par le chlorure acétique, il se transforme en β-pinacoline; la même transformation se produit lorsqu'on le chauffe à 150° avec de l'acide chlorhydrique.

Chauffé avec de la chaux sodée, à 350-380°, il donne de l'acide benzoïque et un carbure d'hydrogène qui paraît être du tétraphényléthylène.

2° *Modification β.*

Elle se forme :

Lorsque l'on traite la benzapinacone par le chlorure benzoïque (Linnemann), ou par le chlorure acétique (Thörner, Zincke) ;

En attaquant la benzapinacone par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique étendu, à une température de 200° (Th. et Z.);

En chauffant une solution alcoolique de benzophénone avec du zinc et de l'acide chlorhydrique (Th. et Z.).

Pour la préparer, on ajoute goutte à goutte à une partie de benzapinacone, dissoute dans 14 parties d'acide acétique bouillant, un demi-volume d'acide chlorhydrique fumant; on précipite par un même volume d'eau et on filtre, après plusieurs heures de repos (Zagumenny).

Aiguilles fines fondant à 178-179° (Th. et Z.), à 181° (Zagumenny), très peu solubles dans l'alcool froid, encore moins dans l'éther et dans la ligroïne, mais facilement dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Avec la chaux sodée, on obtient de l'acide benzoïque et du triphénylméthane :

$$C^{52}H^{20}O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{38}H^{16}.$$

Avec l'acide chromique, en solution acétique, il y a formation de triphénylcarbinol et d'acide benzoïque.

Enfin, par réduction à chaud avec l'acide iodhydrique et le phosphore, il se produit un carbure ayant pour formule $C^{52}H^{22}$.

III

PHÉNYLTOLYLPINACOLINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{56}H^{24}O^{2}$.
Atom . . . . . $C^{28}H^{24}O$.

Deux modifications isomériques répondant à cette formule, α et β, ont été décrites par Thörner et Zincke.

1° *Modification* α. En atomes,

$$\begin{matrix} CH^{3}.C^{6}H^{4} \searrow C & C \swarrow C^{6}H^{4}.CH^{3}. \\ C^{6}H^{5} \nearrow \quad \searrow\!\!\!\!\swarrow & \nwarrow C^{6}H^{5}. \\ O & \end{matrix} \quad (?).$$

Elle prend naissance, en même temps que son isomère, lorsque l'on traite une solution alcoolique de p-phényltolylacétone par le zinc et l'acide chlorhydrique ; ou encore, lorsque l'on chauffe un soluté de p-phényltolylacétone et de phényltolylcarbinol avec du chlorure de zinc et de l'acide chlorhydrique :

$$C^{28}H^{12}O^{2} + C^{28}H^{14}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{56}H^{24}O^{2}.$$

Pour l'obtenir, on verse sur du zinc et de l'acide chlorhydrique concentré une solution de 10 grammes de phényltolylacétone dans 500 c.c. d'alcool à 75°. On chauffe et on fait bouillir pendant 3 heures environ, au réfrigérant ascendant, puis on filtre pour séparer l'α-benzopinacoline.

Petites aiguilles fusibles à 214-215°, peu solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther, très solubles dans le chloroforme, le toluène et le sulfure de carbone.

Elle se transforme en β-pinacoline lorsqu'on la chauffe à 100° avec du chlorure benzoïque, à 150° avec de l'acide chlorhydrique concentré, à 170° avec de l'acide acétique glacial.

Elle donne par oxydation avec l'acide chromique et l'acide acétique du p-phényltolylacétone ; avec l'acide iodhydrique et du phosphore, un carbure $C^{56}H^{26}$; avec la chaux sodée, un composé qui fond à 186-187°.

2° *Modification* β. En atomes,

$$(CH^{3}.C^{6}H^{4})^{2}.C(C^{6}H^{5})CO.C^{6}H^{5}.$$

10 grammes de p-phényltolylacétone sont dissous dans l'alcool bouillant ; on ajoute à ce soluté du zinc et de l'acide chlorhydrique concentré, puis on chauffe le tout au bain-marie, pendant 4 à 5 jours, et on fait cristalliser le produit dans l'alcool absolu.

Cristaux fusibles à 136-137°, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, très solubles dans le chloroforme, le toluène et le sulfure de carbone, donnant par oxydation avec l'acide chromique, en solution acétique, de l'acide benzoïque et un acide $C^{44}H^{20}O^{4}$.

Par réduction avec l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, vers 220°, on obtient le carbure $C^{36}H^{26}$.

Avec la chaux sodée, vers 300°, il se fait de l'acide benzoïque et du phényldi-tolylméthane, $C^{42}H^{20}$.

CHAPITRE V

DIACÉTONES ET OXYDIACÉTONES.

On doit donner le nom de DIACÉTONES aux corps qui jouent deux fois le rôle d'aldéhydes secondaires : ils sont aux acétones ordinaires ce que les aloools diatomiques sont aux alcools monoatomiques.

Dans la théorie atomique, on définit les diacétones : des composés qui renferment deux fois le *radical carbonyle*.

Les diacétones actuellement connus ont pour caractéristique de fixer une molécule d'eau, sous l'influence des alcalis, pour se transformer en acides organiques. Par exemple, le benzile donne de l'*acide benzylique :*

$$C^{28}H^{10}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{28}H^{12}O^{6}.$$

Le phénanthraquinon et l'anthraquinon, que l'on range parmi les *quinons*, sont des diacétones, car ils se comportent de la même manière. Il en est de même du diéthylphtalylacétone.

On peut ranger parmi les TRIACÉTONES le *tribenzoylenbenzol* $C^{54}H^{12}O^{6}$; parmi les TÉTRACÉTONES, le *diphtalyle* $C^{32}H^{8}O^{8}$, l'*éthindiphtalyle* de Gabriel et Michael, $C^{36}H^{10}O^{8}$.

Toutefois, quelques-uns des corps que l'on va décrire trouveront sans doute leur place ailleurs, lorsque leurs fonctions chimiques seront mieux connues. Tel est le cas de l'acétone dipyrotartrique qui vient se ranger dans les diacétones, d'après son mode de formation ; tel est encore le cas du benzile, que les recherches de Meyer et Wittenberg, sur les dérivés obtenus en traitant ce corps par l'hydroxylamine, tendent à faire considérer comme n'étant qu'un oxyacétone, en d'autres termes, comme ne renfermant qu'un seul groupe carbonyle.

DIACÉTONES $C^{2n}H^{2n-4}O^{4}$.

ACÉTONE DIPYROTARTRIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{12}O^{4}$.
{ Atom . . . . . $C^{8}H^{12}O^{2}$.

Lorsque l'on distille l'acide tartrique, il se forme toujours, en même temps que les acides pyrogénés, une petite quantité d'un liquide empyreumatique, qui surnage

le produit distillé. En opérant sur 10 kilogrammes, on recueille environ une centaine de grammes de ce produit (Bourgoin).

C'est un liquide plus ou moins coloré, doué d'une odeur pénétrante et désagréable, contenant au moins trois corps distincts :

1° Un liquide qui bout vers 230°, produit principal;

2° Un autre liquide qui passe à une température plus élevée, vers 275-280°;

3° Une matière noirâtre, solide, soluble dans l'alcool et dans l'éther, paraissant tirer son origine, par condensation polymérique, des liquides précédents.

Pour séparer le premier produit, on effectue d'abord une distillation jusque vers 250-260°, après une déshydratation préalable sur le chlorure de calcium; la majeure partie du liquide ainsi obtenu passe ensuite de 226 à 235°; une troisième rectification fournit un corps sensiblement pur, qui passe au voisinage de 230°.

C'est un liquide neutre, incolore, extrêmement peu soluble dans l'eau; par contre, il dissout une petite quantité de cette dernière, que l'on peut enlever au moyen du chlorure de calcium fondu. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Son odeur est forte, aromatique, non désagréable; sa densité est voisine de celle de l'eau. La densité de vapeur a été trouvée égale à 4,84 (Théorie : 5,18).

Chauffé en vase clos pendant quelques heures, à 280°, il se colore, s'épaissit, son point d'ébullition s'élève graduellement; il reste finalement un produit condensé, très visqueux, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il absorbe le brome à froid, avec dégagement de chaleur. Une solution aqueuse de potasse paraît sans action sur lui, tandis qu'un soluté concentré d'acide chromique l'attaque avec une énergie telle, que le mélange peut entrer en ébullition. Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins (Bourgoin).

Il prend naissance aux dépens de l'acide pyrotartrique, d'après l'équation suivante :

$$2C^{10}H^{8}O^{8} = 2C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + C^{16}H^{12}O^{4}.$$

DIACÉTONES $C^{2n}H^{2n-12}O^{4}$.

I

MÉTHYLENPHTALYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{6}O^{4}$.
Atom . . . . . $C^{9}H^{6}O^{2} = C^{6}H^{4}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH^{2}$.

Lorsque l'on chauffe 1 partie d'anhydride phthalique et 1 partie d'éther malonique avec 0.1 d'acétate de sodium, vers 150°, il se dégage de l'acide carbonique, le mélange se liquéfie, puis se colore en brun. Après quelques heures on chauffe à 150°, il se dépose des aiguilles jaunes, déliées. On fait bouillir le tout avec 8 à 10 parties d'alcool, on laisse refroidir et on filtre. La portion non dissoute est l'o-tribenzoylène-benzol, tandis que la portion dissoute, qui se dépose par le refroidissement en fines aiguilles jaunes, constitue le corps cherché.

Il fond à 217-219,5 en un liquide qui se convertit en une masse transparente, amorphe, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial.

Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{16}H^{4}O^{6} + \frac{C^{4}H^{4}}{C^{4}H^{4}}(C^{6}H^{4}O^{8}) = 2C^{2}O^{4} + C^{8}H^{10}O^{2} + C^{18}H^{6}O^{4}.$$

Le *dérivé monobromé*, $C^{18}H^{5}BrO^{4}$, en atomes,

$$C^{6}H^{4}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH\,Br,$$

prend naissance, en même temps que l'oxyméthylenphtalyle, lorsque l'on chauffe à 100° deux parties d'acide acétophénone-carbonique, $C^{18}H^{8}O^{6}$, avec 2 parties de brome dissous dans 40 parties d'acide acétique cristallisable. Le produit de la réaction est évaporé au bain-marie, puis dissous à chaud dans l'alcool.

Par le refroidissement, il cristallise en aiguilles fusibles à 132-133°, très solubles dans l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme, insolubles dans l'eau et dans les dissolutions alcalines froides. Toutefois, une solution alcoolique de potasse donne du bromure de potassium, alors que le zinc et l'acide acétique ne déterminent pas la séparation du brome.

Le *bromure bromé*, $C^{18}H^{5}BrO^{4}.Br^{2}$, s'obtient en chauffant le composé précédent avec du brome, en solution chloroformique, à une température de 100°.

Il se dépose dans l'alcool en cristaux rhomboériques, fusibles à 117,5-118°,5, très soluble dans l'alcool bouillant, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

L'*oxyméthylenphtalyle*, $C^{18}H^{6}O^{6}$, en atomes,

$$C^{6}H^{4}.C^{2}O^{2}.CH(OH),$$

s'obtient en précipitant par l'eau la solution mère du méthylenphtalyle monobromé. On distille et on fait cristalliser le résidu solide dans l'alcool.

Aiguilles jaunâtres, fusibles à 145-146°.

L'*éther phénylique*, $C^{12}H^{4}$ $(C^{18}H^{6}O^{6})$, se forme lorsque l'on fait bouillir 1 partie d'anhydride phtalique avec une partie d'acide phénolxylacétique $C^{16}H^{8}O^{6}$ et 0,1 d'acétate de soude.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 142-143°. Une lessive alcaline, par une ébullition prolongée, le transforme en un acide ayant pour formule $C^{30}H^{12}O^{8}$.

L'*éther crésylique*, $C^{32}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{6}(C^{18}H^{6}O^{4})$, en atomes,

$$C^{16}H^{12}O^{0} = C^{6}H^{4}.\ C^{2}O^{2}.\ CH(O.C^{6}H^{4}.CH^{3}),$$

se prépare en portant à l'ébullition de l'anhydride phtalique avec de l'acide crésoxylacétique et de l'acétate de soude.

Il est en lamelles brillantes, jaunâtres, fusibles à 173-174°, très peu solubles dans l'alcool, même bouillant.

II

DIACÉTONE $C^{22}H^{10}O^{4}$.

Lorsque l'on chauffe en vase clos, vers 250°, 3 parties d'acétate de sodium avec 10 parties d'acide isobutylique et autant d'anhydride phtalique, il se dégage de l'acide carbonique à l'ouverture des tubes ; en épuisant successivement le résidu par l'eau, puis par l'acide acétique bouillant, ce dernier véhicule laisse déposer par le refroidissement un corps cristallin qui, purifié par le noir animal et repris par l'acide acétique faible, fournit de longues aiguilles jaunes, fusibles à 96°, à peine solubles dans l'eau bouillante. La potasse, qui ne le dissout pas, le transforme cependant à 100° en un acide organique ayant pour formule $C^{22}H^{12}O^{6}$

Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{16}H^{4}O^{6} + C^{8}H^{6}O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{22}H^{10}O^{4}.$$

On lui a attribué pour formule atomique :

$$C^{11}H^{10}O^{2} = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C(CH^{3})^{2}.$$

DIACÉTONES $C^{2n}H^{2n-14}O^{4}$.

A ce groupe, on peut rapporter le β-*naphtoquinon* (V. ce mot).

DIACÉTONES $C^{2n}H^{2n-16}O^{4}$.

BENZOFURYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{8}O^{6}$
{ Atom. . . . . $C^{12}H^{8}O^{3} = C^{4}H^{3}.CO : CO.C^{4}H^{3}O.$

Ce dérivé a été obtenu par Fischer en réduisant par une solution alcaline de cuivre la benzofuroïne $C^{24}H^{10}O^{8}$.

Pour le préparer, on décompose un soluté de 2 p. de benzofuroïne dans 50 p. d'alcool chaud par 70 p. d'eau solution alcaline contenant 6 p. de sulfate de cuivre et un égal volume d'eau, jusqu'à formation d'un trouble persistant. On maintient le tout à une température de 50°, tant qu'il reste du cuivre à réduire ; on étend alors d'eau, on filtre et on agite le liquide filtré avec de l'éther ; on évapore l'éther, on dissout le résidu dans l'alcool et on précipite par l'eau :

Aiguilles jaunes, fusibles à 41°, soluble dans l'alcool éthéré, se dissolvant dans les alcalis avec formation d'un acide ayant pour formule $C^{24}H^{10}O^{8}$.

En dissolvant le benzofuryle sec dans 25 p. de brome, on obtient un dérivé d'addition $C^{24}H^{10}O^{8}.Br^{4}$.

Ce *dérivé tétrabromé* cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fondant à 127-128°, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans le chloroforme. Par une ébullition prolongée avec l'alcool, il se décompose ; vers 260°, il fournit à la fois du brome et de l'acide bromhydrique.

DIACÉTONES $C^{2n}H^{2n-18}O^4$.

I

BENZYLE.

Formules { Equiv. . . . . $C^{28}H^{10}O^4$
Atom. . . . . $C^{14}H^{10}O^2 = C^6H^5.CO.CO.C^6H^5$.

Ce composé, décrit sous les noms de *benzoyle* et de *S.-oxyde de stilbène*, a été découvert par Laurent en faisant passer un courant de chlore sur de la benzoïne maintenue en fusion, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique [1]. On arrive au même résultat en attaquant la benzoïne par l'acide nitrique (Zinin).

Il se forme encore :

Lorsque l'on chauffe du bromure de stilbène avec de l'eau, à une température de 150° (Limpricht, Schwanert) :

$$3C^{28}H^{10}Br^2 + 2H^2O^2 = C^{28}H^{10}O^4 + 2C^{28}H^{12} + 6HBr.$$

Lorsque l'on chauffe avec de l'eau, vers 200°, le bromure de tolane (Limpricht et Schwanert). :

$$2C^{28}H^{10}Br^2 + 2H^2O^2 = C^{28}H^{10}O^4 + C^{28}H^{10} + 4HBr.$$

En attaquant le tétrachlorure de tolane, $C^{28}H^{10}Cl^4$, par l'acide sulfurique concentré à 165°, ou par l'acide acétique cristallisable à 230-250° (Liebermann, Homeyer).

Enfin, lorsque l'on traite une solution éthérée de chlorure benzoïque par l'amalgame de sodium (Klinger).

Pour le préparer, le meilleur procédé consiste à chauffer une partie de benzoïne avec deux parties d'acide nitrique ; on lave à l'eau le produit de la réaction et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Il est incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, véhicules qui l'abandonnent en beaux prismes rhomboédriques à 6 pans réguliers, terminés par des sommets à 3 faces pentagonales. Quelques cristaux sont percés suivant leur axe d'un trou polyédrique, ayant ses faces parallèles aux pans du prisme.

Il fond à 92° (Laurent), à 95° (Limpricht et Schwanert), et peut rester en surfusion jusqu'au voisinage de 25°. Il est sublimable à une haute température. Chauffé sur une lame de platine, il s'enflamme, brûle avec une flamme rouge, fuligineuse, sans laisser de résidu.

1. *Ann. Ch. et Phys.*, t. LIX, 402.

Il agit sur la lumière polarisée lorsqu'il est cristallisé, mais non à l'état fondu ou en dissolution (Descloizeaux).

Chauffé au rouge avec de la chaux sodée, il se dédouble en benzine et en acétophénone (Jena).

Avec la limaille de fer et l'acide acétique, ou mieux le zinc et l'acide chlorhydrique, en soluté alcoolique, il reproduit son générateur (Zinin.) .

Chauffé à 120°, avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, il donne à la fois de la désoxybenzoïne et de la benzoïne ; avec l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, de l'hydrobenzoïne seulement (Zincke, Forst).

Il se combine directement à l'ammoniaque et à l'acide cyanhydrique.

Il se dissout en violet dans la potasse alcoolique; à l'ébullition, la coloration disparaît et il se forme de l'acide benzylique, par simple fixation des éléments de l'eau :

$$C^{28}H^{10}O^4 + H^2O^2 = C^{28}H^{12}O^6.$$

Le perchlorure de phosphore le change en chlorobenzyle, $C^{28}H^{10}Cl^2O^2$.

L'acide nitrique ne l'attaque pas; il en est de même de la potasse aqueuse. L'acide sulfurique le dissout à chaud et l'eau le précipite de cette dissolution (Laurent).

Dérivés du benzyle.

Cyanhydrate de benzle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}O^4(C^2AzH)^2$.
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{10}O^2(CAzH)^2$.

Dérivé obtenu par Zinin en ajoutant de l'acide cyanhydrique à peu près anhydre dans une solution alcoolique et bouillante de benzyle.

Il est en tablettes rhomboïdales, vitreuses, volumineuses, d'une blancheur éclatante.

Il n'est attaqué ni par l'eau bouillante, ni par l'acide chlorhydrique concentré, même bouillant. La chaleur, l'ammoniaque aqueuse, l'acide nitrique, le nitrate d'argent le décomposent en mettant du benzyle en liberté.

Les autres dérivés azotés du benzyle sont au nombre de 4 et s'obtiennent au moyen de l'ammoniaque : l'imabenzyle, le benzylimide, le benzylam et l'azobenzyle,

1° *Imabenzyle.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{11}AzO^2$.
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{11}AzO = C^6H^5.C(AzH)CO.C^6H^5$.

Lorsque l'on dissout à chaud le benzyle dans l'alcool absolu, puisque l'on fait passer dans le soluté, pendant un temps suffisant, un courant de gaz ammoniac sec, il se sépare bientôt une poudre blanche qui se recouvre, au bout de 24 heures, de petites aiguilles, tandis qu'il reste en solution un autre composé.

On porte alors à l'ébullition le produit de la réaction et on filtre le mélange : le résidu insoluble, lavé à l'éther, est l'imabenzyle.

Poudre blanche, incolore et inodore, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants.

Cristallisé dans ces dissolvants, il se présente au microscope sous forme de prismes droits rhomboïdaux, dont les bases sont remplacées par des facettes triangulaires. Il fond à 140°, mais en se décomposant partiellement (Laurent).

Il se dissout dans une solution alcoolique et bouillante de potasse caustique, laquelle, additionnée d'eau, laisse précipiter du benzylimide.

L'acide nitrique, légèrement chauffé, le décompose rapidement. L'acide sulfurique le dissout, et, si l'on ajoute de l'eau, il se sépare du benzylam.

D'après Zincke et Hænius, l'imabenzyle a pour formule $C^{84}H^{52}Az^2O^8$; en atomes, $C^{42}H^{22}Az^2O^4$. Il se forme facilement, en même temps que les deux dérivés suivants, lorsque l'on traite le benzyle en solution alcoolique par 30 pour 100 d'ammoniaque.

Il se décompose à partir de 158° en donnant de l'essence d'amandes amères, du benzylimide, du benzylam et probablement de la lophine. Traité à chaud par l'alcool, l'acide acétique, l'anhydride acétique, il fournit du benzylimide, du benzylam et du benzyle. On obtient les mêmes dérivés par l'action de la potasse alcoolique et de l'acide sulfurique concentré, ainsi que par celle de l'ammoniaque, qui engendre de la lophine, comme produit final.

2° *Benzylimide.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{11}AzO^2$.
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{11}AzO$.

Ce corps, isomère ou polymérique avec le précédent, se forme en même temps que lui.

Pour le préparer, on dissout l'imabenzyle dans une dissolution bouillante de potasse alcoolique.

Il est en fines aiguilles blanches, soyeuses. Il fond à 130° et se prend par le refroidissement en une masse gommeuse, amorphe, qui s'altère à la distillation. Il est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique se comportent à son égard comme avec l'imabenzyle.

D'après Zincke et Hænius, le benzylimide serait bien isomérique avec l'imabenzyle, mais il aurait pour formule $C^{84}H^{52}Az^2O^8$. Il s'obtient aisément en traitant l'imabenzyle par la potasse alcoolique, ou en chauffant le benzyle à 100° avec de l'ammoniaque alcoolique.

Il cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 137-139°, solubles à chaud dans l'acide acétique. L'anhydride acétique et l'acide sulfurique le transforment en benzylam.

3° *Benzylam.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{9}Az$.
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{9}Az$.

Se prépare en dissolvant l'imabenzyle ou le benzylam dans de l'acide sulfurique et en précipitant par l'eau :

$$C^{28}H^{11}AzO^{2} - H^{2}O^{2} = C^{28}H^{9}Az.$$

Il se forme encore lorsque l'on fait réagir l'ammoniaque sur un soluté alcoolique de benzyle.

Il est en prismes incolores, appartenant au système rhombique. Il fond à 105° et peut éprouver le phénomène de la surfusion. Il distille sans altération. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout aussi dans l'acide sulfurique et n'est pas attaqué par la potasse.

Suivant Hænius et Zineke, le benzylam a pour formule $C^{84}H^{32}Az^{2}O^{4}$. Il cristallise dans l'alcool en prismes, dans l'alcool éthéré en grands cristaux rhombiques jaunes, qui fondent à 113-114° et qui se dissolvent à chaud sans décomposition dans l'acide et l'anhydride acétiques. C'est en quelque sorte le produit final de l'action ménagée de l'ammoniaque sur le benzyle :

$$3C^{28}H^{10}O^{4} + 2AzH^{3} = C^{84}H^{32}Az^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + 2O^{2}.$$

L'oxygène qui figure dans cette équation sert à produire du benzamide, que l'on rencontre en effet parmi les produits de la réaction. Aucun des produits ci-dessus ne possède de propriétés basiques.

4° *Azobenzyle.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{42}H^{15}AzO^{2}$.
{ Atom . . . . . $C^{21}H^{15}AzO$.

Obtenu par Zinin en chauffant à 70°, pendant une dizaine d'heures, une solution alcoolique de benzyle avec de l'ammoniaque. On fait cristalliser dans l'alcool ce qui n'est pas dissous.

Aiguilles minces, aplaties, brillantes, solubles dans l'alcool, ainsi que dans les solutés alcooliques de potasse, d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique.

Chlorobenzile.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}Cl^{2}O^{2}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{10}Cl^{2}O^{2} = C^{6}H^{5}.CCl^{2}.CO.C^{6}H^{5}$.

Syn. : *Dichlorodésoxybenzoïne.*

Il a été préparé par Zinin en chauffant le benzyle avec un peu plus d'un équivalent de perchlorure de phosphore.

Par évaporation lente de sa dissolution éthérée, il se dépose en grands prismes rhomboïdaux, transparents et incolores ; à chaud, on obtient seulement de fins cristaux qui ont l'aspect de tables rhomboïdales.

Il fond à 71° et peut rester en surfusion, surtout si on opère sous une couche d'eau. Fondu à l'air, il cristallise vers 65° en larges tables rhomboïdales.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, surtout à chaud ; il se dissout dans son poids d'alcool bouillant et dans 10 p. d'alcool froid à 85°,

Traité à l'ébullition par l'acide nitrique ou par une dissolution alcoolique d'azotate d'argent, il régénère le benzyle. La potasse alcoolique le dédouble en acide benzoïque et en hydrure de benzoyle. Chauffé avec de l'eau, à 180°, ou mieux avec de l'alcool, il donne de l'acide chlorhydrique et du benzyle.

Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, en solution alcoolique, il se transforme en désoxybenzoïne.

Enfin, chauffé avec du perchlorure de phosphore, vers 200°, il engendre du tétrachlorure de tolane, $C^{28}H^{14}Cl^{4}$ (Zinin).

Nitrobenzyle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{9}(AzO^{4})O^{2}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{9}(AzO^{2})O$.

Dérivé obtenu par Zinin en portant à l'ébullition 1 p. de désoxybenzoïne avec 8 p. d'acide azotique, d'une densité de 1,10. Il se forme en outre du benzyle et le soluté renferme de l'acide nitrobenzoïque.

Il est préférable d'introduire 10 p. de benzoïne dans 30 p. d'acide nitrique refroidi à zéro et d'une densité de 1,5. La dissolution s'opère sans qu'il y ait dégagement de vapeurs nitreuses ; avant que celles-ci ne se produisent, on verse le tout dans l'eau froide, laquelle précipite un liquide oléagineux, qui se prend en masse et que l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Il est également soluble dans l'éther, qui le laisse déposer à l'état cristallin. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, soluble sans décomposition dans l'acide nitrique bouillant, d'où il cristallise par le refroidissement.

Il est en cristaux lamellaires ou octaédriques, fusibles à 110°, solubles dans 30 p. d'alcool bouillant (85°), très solubles dans l'éther, se dédoublant à chaud sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse en acides azobenzïque et oxybenzoïque :

$$C^{28}H^{9}(AzO^{4})O^{4} + 2KHO^{2} = C^{14}H^{4}KAzO^{4} + C^{14}H^{5}KO^{6}.$$

Le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique le change en amidodésoxybenzoïne :

$$C^{28}H^{11}(AzH^{2})O^{2}.$$

Dinitrobenzyle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{4}$
Formules { Atom. . . . . $C^{14}H^{8}(AzO^{2})^{2}O^{2}$.

Le benzyle fournit deux dérivés dinitrés isomériques sous l'influence de l'acide nitrique bouillant.

Le produit de la réaction est précipité par l'eau et le précipité est repris par l'alcool. Celui-ci laisse déposer des cristaux qui donnent, avec le temps, un mélange d'octaèdres jaunes et de lamelles incolores. Ces derniers s'obtiennent purs par une nouvelle cristallisation, tandis que les octaèdres fournissent un mélange qu'il faut séparer (Zagumenny).

Les cristaux octaédriques fondent à 131°. Ils se dissolvent dans 157 p. d'alcool froid et dans 41 p. seulement d'alcool bouillant.

Les lamelles fondent à 147°. Ils exigent pour se dissoudre 290 p. d'alcool froid et 52,5 d'alcool bouillant.

L'*isodinitrobenzyle*, isomérique avec les précédents, a été obtenu par Golubew en oxydant par l'acide chromique et l'acide acétique l'α ou γ-dinitrodésoxybenzoïne.

Il cristallise dans l'alcool en grosses aiguilles jaunes, fusibles à 205°, solubles dans 2589.8 p. d'alcool froid (95°), et dans 119,4 du même alcool bouillant.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans la benzine, surtout à chaud.

Isobenzyle.

On a décrit deux corps qui paraissent être isomériques avec le benzile :

1° L'*isobenzyle*, qui se forme lorsque l'on traite à chaud l'essence d'amandes amères par l'amalgame de sodium, dans un courant d'acide carbonique. Il se produit une masse gélatineuse que l'on traite par l'éther aqueux : il se dissout une matière huileuse et il reste comme résidu du benzoate de soude.

La substance huileuse, que l'éther abandonne à l'évaporation, ne se combine pas aux bisulfites alcalins et se laisse difficilement oxyder par l'acide nitrique. Bouillie avec de la potasse alcoolique, elle donne de l'acide benzoïque.

Séchée sur du chlorure de calcium, elle bout vers 314° ; sa densité à zéro est égale à 1,104 (Alexejeff).

2° Le *benzoyle* ou *benzoylure de benzoyle* $(C^{14}H^{5}O^{2})^{2}$, qui a été obtenu par Briegel en faisant réagir le sodium sur le chlorure benzoïque.

A cet effet, on dissout le chlorure dans de l'éther anhydre et on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium. La réaction commence avec un faible dégagement de chaleur, on l'achève en chauffant légèrement au bain-marie. Au bout de 24 heures on filtre le soluté éthéré, on l'agite avec de l'eau pour décomposer le chlorure de benzoyle inaltéré et on l'abandonne à lui-même dans un vase bouché, après avoir séparé la plus grande partie de l'éther.

Il se dépose bientôt de petits cristaux, dont la proportion augmente au bout de quelques jours. On les recueille sur un filtre, on les lave à l'éther froid et on les fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Ce corps constitue de petits prismes incolores, brillants, fusibles à 146°, pouvant être sublimés sans altération. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, ce qui le différencie, ainsi que son point de fusion, du benzile de Laurent. D'ailleurs, sous l'influence de la potasse alcoolique, il paraît se dédoubler en acide benzoïque et en alcool benzylique :

$$2(C^{14}H^5O^2 + KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + C^{14}H^6O^2$$
$$2C^{14}H^6O^2 + KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + C^{14}H^8O^2.$$

D'après Klinger, l'isobenzyle de Briegel se prépare ainsi qu'il suit :

On verse peu à peu une partie de chlorure de benzoyle sur 5 à 6 parties d'amalgame de sodium à 5 pour 100, recouvert d'une couche d'éther. Lorsque la réaction est calmée, on chauffe pendant deux ou trois jours au bain-marie, dans un appareil à reflux ; on décante la solution éthérée, on lave le résidu avec de l'éther, on agite le soluté avec de la soude et on distille, d'abord au bain-marie pour enlever l'éther, puis dans un courant de vapeur d'eau, pour entraîner l'acide et l'alcool benzoïques; enfin, on traite le résidu par la soude et on le redissout dans l'éther. En ajoutant de l'alcool à la nouvelle solution éthérée, on précipite un corps jaune. On évapore de nouveau la solution au bain-marie, on dissout le résidu dans très peu d'éther, et on ajoute de nouveau de l'alcool, qui précipite l'isobenzile à l'état cristallisé.

L'isobenzyle cristallise dans l'alcool en lamelles ou en aiguilles brillantes; dans l'éther, en cristaux compacts, fondant à 155-156°. Les cristaux alcooliques fondent d'abord à 140°, mais après solidification, ils ne fondent plus qu'à 155°. Il se dissout assez facilement dans le sulfure de carbone, le soluté se prenant après quelques instants en une masse cristalline, qui se redissout à chaud ou si l'on ajoute encore du sulfure de carbone ; il est également soluble dans le chlorure de benzoyle, sans altération.

Il donne avec la potasse alcoolique la réaction du benzile. Lorsque l'on traite sa solution sulfocarbonique par le brome, il se convertit partiellement en benzile ordinaire, le reste fournissant du bromure de benzoyle (Klinger).

Ether para-dioxybenzyldiméthylique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{14}O^8$
{ Atom. . . . . $C^{16}H^{14}O^4 = CH^3O.C^6H^4.CO.CO.C^6H^4.CH^3O.$

Obtenu par Boesler en décomposant une solution chaude de 1 partie d'anisoïne, dans 5 parties d'alcool à 70°, par une solution alcaline et moyennement concentrée de sulfate de cuivre.

Aiguilles jaunes d'or, fusibles à 133°, peu solubles à froid dans l'alcool, donnant avec la potasse alcoolique de l'*acide anisilique*, $C^{32}H^{16}O^{10}$.

Oxytolydène.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{28}H^{10}O^4$
Atom. . . . . . . $C^{14}H^{10}O^2 = (C^8H^5)^2.C\langle{}^{O}_{CO}$.

D'après Limpricht et Schwanert, lorsque l'on traite une solution éthérée de stilbène (toluylène) par du brome, il se forme deux dérivés bromés et un composé particulier, isomère du benzyle, l'*oxytolydène*.

Les deux dérivés bromés, $C^{28}H^9BrO^4$, $C^{28}H^8Br^2O^4$, se transforment d'ailleurs aisément en oxytolydène sous l'influence de l'amalgame de sodium.

Il est en lamelles nacrées, blanches, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther, fusibles à 172°, sublimables sans décomposition.

La potasse alcoolique et les agents réducteurs n'ont pas d'action sur lui. Il se dissout dans l'acide sulfurique en donnant naissance à un acide sulfoconjugué, dont le sel de baryum est très soluble.

Le *chloroxytolydène*, $C^{28}H^9ClO^4$, se prépare en chauffant 5 parties d'oxytolydène avec 6 parties de perchlorure de phosphore.

Il est en lamelles micacées, fusibles à 57-58°, très solubles dans la benzine, l'éther et l'alcool bouillant (L. et Schw.).

Le *trichloroxytolydène*, $C^{28}H^7Cl^3O^4$, se produit lorsque l'on chauffe le composé précédent en vase clos, à 170°, avec deux parties de perchlorure de phosphore.

Il est en aiguilles fusibles à 87°, très solubles dans la benzine, l'éther et l'alcool bouillant (L. et Schw.).

Le *bromoxytolydène*, $C^{28}H^9BrO^4$, est liquide.

Le *dibromoxytolydène*, $C^{28}H^8Br^2O^4$, se forme lorsque l'on attaque le stilbène ou l'oxytolydène par le brome.

Il est en aiguilles fusibles à 121°, très solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, l'alcool bouillant.

L'acétate d'argent ne l'altère pas, même à la température de 150°. Chauffé à 100° avec de la potasse alcoolique, il donne du brome et du bromure de potassium; avec l'amalgame de sodium, il reproduit son générateur; avec le brome, il fournit un *dérivé tétrabromé*, $C^{28}H^6Br^4O^4$, fusible à 150° et un *dérivé pentabromé*, $C^{28}H^5Br^5O^4$, fusibles à 205°.

II

CUMINYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{22}O^4$
Atom. . . . . $C^{20}H^{22}O^2 = C^3H^7.C^6H^4.CO.CO.C^6H^4.O^3H^7$.

D'après Boesler, on obtient ce composé en faisant passer pendant 7 à 8 minutes un courant rapide de chlore sec dans 2 grammes de cumoïne, fondue au bain-marie.

Après le refroidissement, on fait cristalliser le produit de la réaction dans de l'essence légère de pétrole.

Widmann est arrivé au même résultat en oxydant la cumoïne par une quantité calculée d'acide chromique :

$$C^{40}H^{24}O^{4} + O^{2} = C^{40}H^{22}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

On fait bouillir jusqu'à coloration verte, on précipite par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

Dans cette réaction, il se forme un peu d'acide quinique, fusible à 114°.

Le cuminyle est en prismes jaunes, fusibles à 84°, distillables, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, moins facilement dans la ligroïne.

Attaqué par une solution concentrée de potasse caustique, il se transforme en *acide cuminylique*, par simple fixation d'une molécule d'eau :

$$C^{40}H^{22}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{40}H^{24}O^{6}.$$

DIACÉTONES.

$$C^{2n}H^{2n-20}O^{4}.$$

BENZYLIDENAPHTALYLE.

$$\text{Formules.} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{30}H^{10}O^{4} \\ \text{Atom} \ldots & C^{15}H^{10}O^{2} = C^{6}H^{4} \lt \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \gt .CH.C^{6}H^{5}. \end{cases}$$

Syn. : *Benzylidène-phénylène-diacétone*.

Ce corps, qui est isomère avec le méthylanthraquinon, est l'anhydride de l'*acide o-désoxybenzoïne-carbonique*.

Pour l'obtenir, on fond poids égaux d'anhydride phtalique et d'acide phénylacétique avec 1/5 de leur poids d'acétate de sodium, dernier sel qui n'est pas indispensable, mais qui favorise la réaction. Après 24 heures, pendant lesquelles il dégage constamment de l'acide carbonique, on traite la masse fondue par l'eau bouillante, puis par l'ammoniaque étendue et bouillante ; on dissout le résidu dans l'alcool, on fait bouillir avec du noir animal et on abandonne le liquide à la cristallisation.

On obtient ainsi des prismes volumineux, incolores, inodores, fusibles à 98-99°, insolubles dans l'ammoniaque faible, soluble dans l'ammoniaque concentrée et dans la potasse caustique (Gabriel et Michael).

Le benzylidenaphtalyle se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{16}H^{4}O^{6} + C^{16}H^{8}O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{2}O^{2} + C^{30}H^{10}O^{4}.$$

En se dissolvant dans les acalis, il fixe les éléments de l'eau et se transforme en *acide orthodésoxybenzoïne-carbonique*, $C^{30}H^{12}O^{6}.H^{2}O^{2}$, corps qui cristallise dans l'eau en longs prismes brillants, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 74-75°, et

que l'acide iodhydrique, en présence du phosphore rouge, ramène par réduction à l'état d'*acide o-dibenzylcarbonique*, $C^{30}H^{10}O^4$.

DIACÉTONES

$C^{2n}H^{2n-26}O^4$.

I

DIACÉTONES

$C^{40}H^{14}O^4$.

I. ISOPHTALOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{40}H^{14}O^4$
{ Atom. . . . . . $C^{20}H^{14}O^2 = C^6H^4(CO.C^6H^5)^2$.

Ce composé, qui est isomérique avec le phtalophénone de Baeyer, a été préparé par Ador en attaquant le chlorure de l'acide isophtalique par le chlorure d'aluminium, en présence de la benzine.

Après avoir versé le produit de la réaction dans l'eau, décanté et lavé, on distille l'excès de benzine et on traite le résidu par de la soude diluée ; l'isophalophénone reste comme résidu, tandis que la dissolution alcaline renferme deux acides organiques et une petite quantité de résine. Les équations suivantes rendent compte de la réaction principale :

$$C^{16}H^4Cl^2O^4 + C^{12}H^5 = HCl + C^{16}H^4(C^{12}H^5)ClO^4$$
$$C^{16}H^4(C^{12}H^5)ClO^4 + C^{12}H^6 = HCl + C^{16}H^4(C^{12}H^5)^2O^4.$$

A la distillation, l'isophtalophénone fournit un liquide jaune, doué d'une odeur désagréable, bouillant au-dessus de 200°, se prenant en mamelons par le refroidissement. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient finalement des cristaux lamelleux, fusibles à 95,5-100°.

En traitant le phatophénone par la soude, Bæyer a obtenu l'*acide triphénylméthane-carbonique*, $C^{40}H^{16}O^4$, en atomes,

$$C^{20}H^{16}O^2 = CH \begin{cases} (C^6H^5)^2 \\ C^6H^4.CO.OH. \end{cases}$$

L'isophtalophénone, traité de la même manière, se résinifie complètement. Avec la potasse en fusion, on obtient de l'acide benzoïque, une petite quantité de résine brune, acide, insoluble dans l'eau bouillante, mais point d'acide isophtalique.

La nitration est difficile ; il faut employer de l'acide fumant et chauffer au bain-marie, puis pendant quelques minutes à l'ébullition. En versant la masse dans l'eau, il se précipite un mélange de deux isomères dinitrés, α et β.

Le *dinitro-isophtalophénone-α*, qui se forme surtout à chaud, est à peine soluble

dans l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'acide acétique glacial, au sein duquel il se dépose par le refroidissement à l'état de cristaux fusibles à 200°.

Le *dinitro-isophtalophénone*-β s'obtient de préférence lorsque l'on maintient le mélange seulement au bain-marie et pendant peu de temps.

Il est plus soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique que son isomère. Il se dépose à l'état amorphe et fond mal au voisinage de 100°.

Le *diamido-isophtalophénone*-β se produit facilement en réduisant le corps précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique. Après précipitation du métal par l'acide sulfhydrique, la base est mise en liberté par la soude.

C'est un corps jaunâtre, fusible vers 100°, mais se décomposant déjà partiellement au-dessous de cette température. L'alcool le dissout et le laisse déposer à l'état amorphe; il est également soluble dans l'acide acétique, en produisant une coloration rougeâtre qui tend à disparaître par l'addition de l'acide chlorhydrique. La dissolution chlorhydrique, additionnée de nitrite de potassium, engendre une résine brune, donne avec les alcalis un soluté d'un rouge foncé, que les acides précipitent en flocons couleur de brique. Ces derniers sont dissous partiellement dans l'alcool, ce qui entre en solution étant probablement une isophtaléine.

Traité par l'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique, le β-diamido-isophtalophénone prend seulement une couleur vineuse, sans qu'il y ait formation de matières colorantes. Son isomère α se comporte de la même manière et semble pouvoir donner naissance à une phtaléine.

L'isophtalophénone, chauffé à 200° avec du phosphore et de l'acide iodhydrique, engendre un carbure incolore, distillant au-dessus de 300°, soluble dans l'éther et l'alcool bouillant, dernier véhicule qui se laisse déposer sous forme d'une huile épaisse, qui ne se solidifie pas à — 18° (Ador).

II. DIBENZOYLBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{14}O^{4}$
{ Atom. . . . . $C^{20}H^{14}O^{2} = C^{6}H^{4}(CO.C^{6}H^{5})^{2}$.

Dans la préparation du diphénylméthane, Zincke a isolé deux autres carbures d'hydrogène, représentant la dibenzylbenzine, $C^{40}H^{18}$, sous deux formes isomériques α et β. Par oxydation avec l'acide chromique, en solution acétique, ils donnent deux diacétones isomériques ; en même temps prennent naissance, en petites quantités, les acides benzoylbenzoïques correspondants.

L'*α-dibenzoylbenzine* s'obtient encore en oxydant par l'acide nitrique un peu étendu l'α-dibenzylbenzine.

C'est un corps solide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, un peu mieux à chaud dans ce véhicule, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles aplaties et brillantes. L'éther fournit des aiguilles prismatiques, fusibles à 159-160°, ne se volatilisant pas sans décomposition. Les meilleurs dissolvants sont le chloroforme et l'acide acétique.

Le *chlorure*, $C^{40}H^{14}Cl^{4}$, en atomes,

$$C^{20}H^{14}Cl^{4} = C^{6}H^{4}(CCl^{2}.(C^{6}H^{5})^{2},$$

se prépare au moyen de l'α-dibenzoylbenzine et du perchlorure de phosphore.

Il est en tablettes fusibles à 91-92°, très peu stables, car elles se décomposent, par l'eau, l'alcool ou le vinaigre, en acide chlorhydrique et dibenzoylbenzine.

La *modification* β s'obtient en plus petite quantité que la précédente, une partie du carbure β s'oxydant plus complètement, avec dégagement d'acide carbonique.

Elle est plus soluble que la modification α dans les dissolvants, et cristallise plus difficilement. L'alcool, l'éther, le chloroforme l'abandonnent cependant en grandes tables rectangulaires jaunâtres, ordinairement groupées en trémies. Elle fond à 145-146°.

La *diméthylamido-dibenzoylbenzine*, $C^{44}H^{19}AzO^4$, en atomes,

$$C^{22}H^{19}AzO^2 = Az(CH^3)^2C^6H^3.CO.C^6H^5)^2,$$

a été préparée par Michler et Dupertuis en chauffant en tubes scellés, à 150-180°, deux molécules de chlorure benzoïque avec une molécule de diméthylaniline. Le produit de la réaction, traité par l'eau bouillante, laisse séparer une huile que l'on enlève au moyen de l'éther, que l'on sèche sur du chlorure de calcium et que l'on soumet à la distillation. La majeure partie passe au-dessus de 360° et se prend en masse cristalline, après quelques jours de repos sous une cloche sulfurique. Par cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther, on obtient de beaux cristaux, fusibles à 55°, qui prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^5ClO^2 + \frac{C^2H^2}{C^2H^2}(C^{12}H^7Az) = 2HCl + C^{44}H^{19}AzO^4.$$

L'*hexaméthyltriamido-dibenzoylbenzine*, $C^{52}H^{29}Az^3O^4$, en atomes,

$$C^{26}H^{29}Az^3O^2 = Az(CH^3)^2.C^6H^3.[CO.C^6H^4Az(CH^3)^2]^2,$$

a été obtenu par Michler, comme produit accessoire, en faisant réagir le phosgène sur la diméthylaniline en excès, à une température de 120°. Le produit formé, qui est accompagné d'une matière teignant la peau et la laine en bleu, est soumis à l'ébullition avec l'eau, pour chasser l'excès de diméthylaniline, puis traité par l'acide chlorhydrique.

La portion insoluble dans l'acide est un corps neutre que l'alcool abandonne en cristaux volumineux, tabulaires, appartenant au type clinorhombique, fondant à 122°.

Ce corps résulte de l'action de deux molécules de chlorure diméthylamidobenzoïque sur une molécule de diméthylaniline :

$$2C^{18}H^{10}AzClO^2 + \frac{C^2H^2}{C^2H^2}(C^{12}HzV_L) = 2HCl + C^{52}H^{19}Az^3O^4.$$

L'*hexéthyltriamido-dibenzoylbenzine*, $C^{64}H^{41}Az^3O^4$, en atomes,

$$C^{32}H^{41}Az^3O^2 = Az(C^2H^5)^2.C^6H^3.[CO.C^6H^4.Az(C^2H^5)^2]^2,$$

est le produit de la réaction de l'oxychlorure de carbone sur la diéthylaniline, chauffé à 120° avec une nouvelle quantité de cette base. Il se forme une masse cristalline colorée en bleu, qu'on lave à l'eau bouillante et que l'on traite ensuite par l'acide chlorhydrique : une partie du produit se transforme en chlorhydrate

qui se dissout, tandis que l'autre portion se sépare à l'état cristallisé. On purifie cette dernière par cristallisation dans l'alcool liquide, qui l'abandonne par évaporation en beaux cristaux tabulaires, dissymétriques, fusibles à 70°.

Quant à la solution chlorhydrique, par l'addition de soude, elle fournit une autre base qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 95-96°, constituant le *tétréthyldiamido-benzophénone*, $C^{42}H^{28}Az^2O^2$, en atomes,

$$C^{21}H^{28}Az^2O = CO[C^6H^4.Az(C^2H^5)^2]^2.$$

DIOXYDIBENZOYLACÉTONE.

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{14}O^8$
Atom.. . . . $C^{20}H^{14}O^4 = (C^6H^5.CO)^2.C^6H^2.(OH)^2$.

Ce corps existe sous deux modifications isomériques, la *dibenzorésorcine* et le *dibenzohydroquinon*.

I. *Dibenzorésorcine*.

L'éther dibenzoïque de ce corps se prépare en chauffant pendant plusieurs jours, avec du chlorure de zinc, un mélange de dibenzoate de résorcine et de chlorure de benzoyle. On saponifie ensuite cet éther par la potasse alcoolique (Dœbner et Stackmann).

La dibenzorésorcine cristallise par le refroidissement de sa solution alcoolique en grandes lames incolores, fusibles à 149°, solubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune et forme avec les terres alcalines des combinaisons peu solubles. Son soluté alcoolique est coloré en rouge sang par le perchlorure de fer.

Le *dibenzoate de dibenzorésorcine*, $C^{40}H^{10}O^4(C^{14}H^6O^4)^2$, en atomes,

$$C^{34}H^{22}O^6 = (C^7H^5O)^2.C^6H^2(C^7H^5O^2)^2,$$

cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en longues aiguilles soyeuses, qui fondent à 151° et qui sont insolubles dans les alcalis.

Le *diacétate*, $C^{40}H^{10}O^4(C^4H^4O^4)^2$, en atomes,

$$C^{24}H^{18}O^6 = (C^7H^5O)^2.C^6H^2(C^2H^3O^2)^2,$$

se prépare en chauffant la dibenzorésorcine avec l'anhydride acétique. Après quelques heures, on traite le produit par l'eau bouillante pour décomposer l'excès d'anhydride et l'on fait cristalliser le résidu dans l'alcool faible.

Il est en longues aiguilles brillantes, fusibles à 150°, très peu solubles dans l'eau, facilement dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, ainsi que dans l'alcool, surtout à chaud.

II. *Dibenzohydroquinon*.

L'hydroquinon, obtenu par l'oxydation de l'aniline, par la méthode de Nietzki, est transformé en éther dibenzoïque en le chauffant avec 2 molécules de chlorure

de benzoyle. En attaquant cet éther, qui est en aiguilles brillantes, fusibles à 199°, avec 2 nouvelles molécules de chlorure, il n'y a pas de réaction, même à chaud, mais si l'on ajoute du chlorure de zinc, ou mieux d'aluminium, il se produit immédiatement un dégagement d'acide chlorhydrique.

La réaction se fait aisément au bain-marie de paraffine, vers 190-200°, avec une molécule d'éther et deux molécules de chlorure benzoïque, contenues dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; on introduit par petites portions du chlorure d'aluminium, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, ce qui exige environ quarante-huit heures.

Comme il est difficile de purifier le produit de la réaction, on le saponifie par la potasse alcoolique, ce qui donne lieu à une coloration d'un rouge foncé; on évapore l'alcool, on dissout le résidu dans l'eau et l'on sature la solution alcaline filtrée par l'acide carbonique; il se forme bientôt un précipité brun qui renferme l'oxyacétone, mélangé avec une matière résineuse et avec de l'hydrate d'alumine.

On filtre ce précipité, on sépare l'alumine au moyen de l'acide chlorhydrique, et l'on fait cristalliser plusieurs fois dans le toluène ou dans l'alcool.

On obtient finalement des aiguilles jaunes d'or, fusibles à 207°, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool froid, assez facilement dans l'alcool bouillant (Dœbner et Wolff).

Le dibenzoylhydroquinon se dissout dans les alcalis en donnant un soluté rouge qui ne se fixe pas sur les matières animales; les acides le précipitent de cette solution. Le perchlorure de fer oxyde rapidement sa solution alcoolique en développant une couleur brun verdâtre. Le nitrate d'argent l'oxyde rapidement et se réduit à chaud en présence de l'ammoniaque, avec formation d'un miroir métallique.

Le *dibenzoate* $C^{68}H^{22}O^{12} = C^{50}H^{10}O^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$, en atomes,

$$C^{34}H^{22}O^{6} = (C^{7}H^{5}O^{2})^{2}.(C^{7}H^{5}O)^{2},$$

s'obtient facilement en chauffant le dibenzoylhydroquinon avec deux molécules de chlorure de benzoyle. Cristallisé dans l'alcool, il est, sous forme de lamelles incolores, fusibles à 146°, insolubles dans l'eau. C'est le même corps que celui qui se forme lorsque l'on fait agir le chlorure de benzoyle sur l'hydroquinon, en présence du chlorure d'aluminium, comme il a été dit ci-dessus.

II

DIACÉTONES $C^{42}H^{16}O^{4}$.

L'oxydation du dibenzyltoluène, $C^{42}H^{20}$, par l'acide chromique, fournit trois acides organiques, les deux acides dibenzoylbenzoïques α et β, le troisième ayant pour formule $C^{30}H^{10}O^{10}$.

Indépendamment de ces acides, il se dégage de l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'acide benzoïque, et l'on observe la formation des acétones $C^{42}H^{16}O^{4}$, correspondant aux acides précédents, mais qui n'ont pu être préparés à l'état de pureté.

Leur mélange constitue une huile épaisse, soluble dans l'alcool, distillant à 300-305°, sous une pression de 40 millimètres. Sous la pression normale, il y a décomposition, avec production de plusieurs produits, notamment d'anthracène, d'eau, de toluène, d'essences d'amandes amères (Zincke, Weber).

III

DIACÉTONES $C^{48}H^{22}O^4$

DURYLDIBENZOYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{48}H^{22}O^4$
{ Atom. . . . . $C^{24}H^{22}O^2 = (CH^3)^4.C^6(CO.C^6H^5)^2$

Dans la préparation du duryldibenzoyle au moyen du durol, du chlorure d'aluminium et du chlorure de benzoyle, Friedel, Crafts et Ador ont obtenu un autre produit, presque insoluble dans l'alcool bouillant, soluble dans la benzine, dernier dissolvant qui l'abandonne en petits prismes fusibles à 269-270°, sublimables à une température plus élevée, mais en se décomposant partiellement vers 380°, avec perte d'eau. Ce corps est le duryldibenzoyle.

On l'obtient d'ailleurs directement et facilement en attaquant le durylbenzoyle par le chlorure benzoïque et le chlorure d'aluminium, à une température de 150°.

Traité à la température de l'ébullition par la potasse fondante, il se dédouble en acide benzoïque et en durol. On n'observe dans cette réaction ni benzine ni acides organiques autres que l'acide benzoïque :

$$C^{48}H^{22}O^4 + 2KHO^2 = 2C^{14}H^5KO^4 + C^{20}H^{14}.$$

Dissous dans l'acide acétique et oxydé par le permanganate de potassium, sa combustion est presque complète et l'on ne retire du mélange qu'une faible quantité d'un acide visqueux.

DIACÉTONES $C^{2n}H^{2n-34}O^4$

DIBENZOYDIPHÉNYLE.

Formules { Equiv. . . . . $C^{52}H^{18}O^4$
{ Atom. . . . . $C^{26}H^{18}O^2 = C^{12}H^8(CO.C^6H^5)^2$.

Lorsque l'on fait réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de diphényle et de chlorure benzoïque, puis que l'on verse le produit dans l'eau et que l'on traite par une lessive de soude, il reste comme résidu un corps résineux, mélange de dibenzoyle-diphényle et de deux monobenzoyldiphényles.

Pour isoler le premier de ces composés, on lave le tout avec une petite quantité d'alcool bouillant, et l'on épuise le résidu à chaud par une grande quantité d'alcool. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles incolores, fusibles à 218°, peu

solubles à froid, mais très solubles à chaud dans l'alcool et la benzine; elles sont également solubles dans l'éther et dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur rouge.

Attaqué par le phosphore rouge et l'acide iodhydrique, vers 160-180°, le dibenzoyldiphényle se transforme par réduction en *dibenzyldiphényle,* carbure formé de lamelles brillantes, solubles dans l'alcool, fusibles à 115°.

Avec la chaux sodée, vers 350°, on observe la formation d'un acide qui cristallise en aiguilles fusibles à 212°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE DES ACÉTONES

ADAM ET GRIMAUX. — Action du brome sur la dichlorhydrine : dibromodichloracétone. Soc. ch., t. XXXII, p. 15.

— — — Chlorotribromacétone. Soc. ch., t. XXXIII, p. 257.

ADOR. — Sur l'isophtalophénone. Soc. ch., t. XXXIII, p. 56, 98.

ADOR ET CRAFTS. — Action de l'oxychlorure de carbone sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium. — Benzophénone et diparacrésylacétone, Soc. ch., t. XXX, p. 215.

ADOR ET RILLIET. — Phénylacétones des acides toluyliques, Soc. ch., t. XXXIV, p. 593.

ALEXEYEFF. — Sur un corps isomérique avec le benzile, Soc. ch., t. II, p. 461.

ANSCHUTZ ET JAPP. — Oxydation du phénanthraquinon par le permanganate de potassium, Soc. ch., t. XXX, p. 388.

BAEYER. — Produits de condensation de l'acétone, Soc. ch., t. VIII, p. 52. t. XXXV. p. 55. — Phtaléine du phénol, t. XXVII, p. 457.

— — Recherches sur le furfurol, Soc. ch., t. XXX, p. 77.

— — Dicrésylacétone et diphényl-diphénylacétone, Soc. ch., t. XXIII, p. 361, 364.

BALSOHN ET FRIEDEL. — Méthylbenzoyle, Soc. ch., t. XXXII, p. 114, 547, 613.

BARRAGLIA. — Action du chlore sur l'acétone, Soc. ch., t. XXII, p. 292.

BARBIER. — Diphénylène-carbonyle, Ann. phys. et ch., t. VII, p. 502.

BARTHE ET GOLDSMIDT. — Acide ellagique : Hexaoxydiphénylène-acétone, Soc. ch., t. XXIX, p. 164.

BECHI. — Sur la synthèse des acétones, Soc. ch., t. XXXII, p. 126.

BENDER. — Sur l'acide acétone-sulfureux. Soc. ch., t. XIV, p. 52, t. XVI, p. 106.

BERTHELOT. — Production de l'acétone dans la décomposition de l'alcool et de l'acide acétique par la chaleur. Ann. phys. et ch., t. XXXIII, p. 296 et 301, 3e série.

— — Formation de l'acétone par l'alcool isopropylique, Soc. ch., t. I, p. 312.

— — Action de l'acide iodhydrique, Soc. ch., t. VII, p. 60.

BISCHOFF. — Sur les dérivés chlorés de l'acétone, Soc. ch., t. XXVI, p. 173 et 178.

BOESLER. — Cumoïne et anisoïne, Soc. ch., t. XXXVI,, p. 581.

BORSCHE ET FITTIG. — Sur quelques dérivés de l'acétone et sur sa transformation en éthylène, Soc. ch., t. IV, p. 362.

BOUCHARDAT (G.). — Transformation de l'acétone en un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrure d'hexylène, Ann. phys. et ch., t. XXIX, p. 105 ; 4e serie.

BOUIS. — Action du chlore sur l'esprit de bois, Ann. phys. et ch., t. XXI, p. 111.

BOUIS. — Sur la formation de l'aldéhyde caprilique, Ann. phys. et ch., t. XLVIII, p. 99.

BOURGOIN. — Sur un nouveau dérivé pyrogéné de l'acide tartrique, l'acétone dipyrotartrique. Soc. ch., t. XXIX, p. 309.

BRIGEL. — Préparation du radical de l'acide benzoïque, Soc. ch., t. V, p. 278.

BOUTLEROW. — Action du zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle, Soc. ch., t. II, p. 107.

— — Synthèse de la pinacoline, Soc. ch., t. XXII, p. 257.

BOUTRON ET ROBIQUET. — Expériences sur les amandes amères, Ann. phys. et ch., t. XLIV, p. 352.

BRUNO ET GROSSER. — Acétone $C^{20}H^{10}O^{2}$ de l'essence de coriandre, Soc. ch., t. XXXVII, p. 114.

BRUYLANTS. — Préparation des carbures acétyléniques en partant des acétones, Soc. ch., t. XXIV, p. 383.

BUFF. — Formation des acétones et des alcools tertiaires, Soc. ch., t. V, p. 18.

— — Transformation de la dichlorhydrine en acétone, Soc. ch., t. X, p. 123.

BUNGENER ET GRAEBE. — Synthèse de la désoxybenzoïne, Soc. ch., t. XXXIV, p. 105.

BURCKER. — Synthèse du phénylpropylacétone, Soc. ch., t. XXXVII, p. 5.

BUSSY. — De quelques produits nouveaux obtenus par l'action des alcalis sur les corps gras à une haute température, Journ. Pharm, t. XIX, p. 633.

CÉRÉSOLE. — Sur le nitrusoacétone, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 390.

— — Acides acétylacétiques : éthylméthylacétone, Soc. ch., t. XXXIX, p. 35.

— — Sur les isonitroacétones et leurs éthers, Soc. ch., t. XLI, p. 66.

CHANCEL. — Sur la distillation sèche du butyrate de chaux, Journ. Pharm. et Ch., t. VII, p. 113, 348.

— — Recherches sur les acides nitrogénés dérivés de l'acétone, Soc. ch., t. XXXI, p. 503.

— — Sur le benzophénone, Compt. rend. des travaux de ch., 1849.

CHENEVIX. — Sur l'acide acétique et quelques acétates, Ann. Phys. et Ch., t. LXIX, p. 5 ; 1809.

CLAISEN. — Recherches sur les dérivés de condensation de l'acétone, Soc. ch., t. XXVI, p. 171.

CLAISEN ET CLAPARÈDE. — Sur les combinaisons de l'acétone et de l'oxyde de mésityle avec l'aldéhyde benzoïque et sur la constitution de la phorone, Soc. ch., t. XXXVI, p. 586 ; t. XXVII, p. 507.

CLAISEN ET LEIST. — Acétocinnamome, Soc. ch., t. XX, p. 205.

— — — Nouveau mode de formation des acétones, Soc. ch., t. 20, p. 205.

CLAUS ET LINDHORST. — Action du brome sur la dichlorhydrine, Soc. ch., t. XXXV, p. 574.

CLAUS ET SCHNEIDER. — Sur la constitution de la phorone, Soc. ch., t. XXXVI, p. 586.

CLOEZ (CH.). — Action de l'ammoniaque sur les acétones chlorés, Soc. ch, t. XXXVIII, p. 98.

— — Sur l'acétone pentachloré, Soc. ch.. t. XXXIX, p. 636.

CONRAD. — Sur le dichloracétone, Soc. ch., t. XXV. p. 301.

CORNILLON ET MALAT. — Sur les urines acétoniques, Journ. Pharm. et Ch., t. VIII, p. 495.

CROW. — Sur quelques dérivés de l'allylacétone, Soc. ch., t. XXXIII, p. 182.

DEMOLE. — Transformation, par l'acide hypobromeux, de l'éthylène dibromé en un acétone à quatre équivalents de carbone, Soc. ch., t. XXX, p. 483.

DEROSNE. — Distillation de l'acétate de cuivre, Ann. Phys. et Ch., t. LXIII, p. 267 ; 1807.

DŒBNER. — Synthèses des oxy-acétones, Soc. ch., t. XXX, 513 ; t. XXXII, p. 524 ; t. XXXIII, p. 371.

DŒBNER. — Mode de production des acides acétoniques aromatiques, Soc. ch., t. XXXVI, p. 472.
DORN. — Sur le thionessal, le sulfure de tolallyle et les lépidènes, Soc. ch., t. XIII, p. 261.
DUMAS. — Analyse de l'esprit pyro-acétique, Ann. Phys. et Ch., t. XLIX, p. 208; 1832.
DUPRÉ. — Chaleur latente du l'acétone au point d'ébullition, Ann. Phys. et Ch., t. III, p. 88 et 89, 4e série.
ERLENMEYER ET WANKLYN. — Sur les produits d'oxydation de l'alcool hexylique β : aldéhyde hexylique β, Soc. ch., t. II, p. 27.
EMMERLING ET ENGLER. — Sur les dérivés de l'acétophénone, Ann. Phys. et Ch., t. XXV, p. 132; 4e série.
— Transformation de l'acétophénone nitré en indigo, id, p. 134.
EMMERLING ET WAGNER. — Sur le bromacétone et l'alcool de l'acétone, Soc. ch., t. XXXV, p. 611. — Acétol.
— — — Acétophénones bromés, Ann. Phys. et Ch., t. XXV, p. 190.
ENGLER. — Sur les dérivés sulfurés du benzophénone, Soc. ch., t. XXXII, p. 327.
ENGLER ET HEINE. — Action de l'ammoniaque sur l'acétophénone, Soc. ch., t. XX, p. 389.
ENGLER ET LEIST. — Sur l'acéto-cinnamone, Soc. ch., t. XX, p. 204.
EPPINGER. — Action de l'éthylamine et de la diéthylamine sur l'acétone, Soc. ch., t. XXXV. p. 609.
ERDMANN. — Sur quelques dérivés de la benzoïne, Soc. ch., t. V, p. 368.
ETARD. — Action de l'acide chlorochromaque sur les matières organiques, Soc. ch., t. XXVII, p. 249.
— — Sur les acétones monochlorés, Soc. ch., t. XXIX, p. 229.
FAVRE ET SILBERMANN. — Combustion de l'acétone, Ann. Phys. et Ch., t. XXXIV, p. 437; 4e série.
FISCHER. — Sur la triacétonalcalamine, Soc. ch., t. XL, p. 484.
FISCHER ET GLUTZ. — Sur les chloracétones et les cyanacétones, Soc. ch., t. XVI, p. 298.
FITTIG. — Sur l'acétone, Journ. Ph. et Ch., t. XXXVII, p. 230; 3e série.
— — Distillation sèche des acétates : Méthylacétone, éthylacétone, dumasine, Ann. Phys et Ch., t. LVI, p. 239; 3e série.
— — Sur quelques métamorphoses de l'acétone : sodium, chaux, chlore, id., p. 241.
FITTIG ET OSTERMAYER. — Diphénylène-acétone, Soc. ch., t. XIX, p. 168.
FITTIG ET BORSCHE. — Sur quelques dérivés chlorés de l'acétone et sur la transformation de ce corps en allylène, Ann Phys. et Ch., t. V, p. 500; 4e sér.
FLEISCHER. — Sur le thionessal, Soc. ch., t. IX, p. 238.
FRANCHIMONT. — Sur le paraldéhyde, Soc. ch., t. XLI, p. 190.
FRANKLAND ET DUPPA. — Recherches synthétiques sur les éthers, Soc. ch., t. IV, p. 209. — Isopropacétone, id., t. VIII, p. 211, et t. X, p. 403.
FREIDL. — Distillation sèche des acides tartrique et citrique, en présence d'un excès de chaux, Soc. ch., t. XL, p 43.
FRÉMY. — Distillation de quelques matières végétales avec la chaux : acétone et métacétone, Ann. Phys. et Ch., t. LIX, p. 5; 1835.
FREUND. — Surla nature des acétones. — Dibutyryle, Ann. Ch. et Phys., t. LXI, p. 492, et t. LXII, p. 372.
FRIEDEL. — Recherches sur les acétones et sur les aldéhydes. Ann. Ph. et Ch., t. XVI, p. 310; 4e série.
FRIEDEL, ADOR ET CRAFTS. — Durylbenzoyle et durène-dibenzoyle, C. R., t. LXXXVIII, p. 880.
FRIEDEL ET LADENBURG. — Sur le bromure de propylène dérivé de l'acétone, Soc. ch., t. VIII, p. 146.
GABRIEL. — Sur les produits de condensation de l'aldéhyde phtalique, Soc. ch., t. XXXVI, p. 598.

Gabriel. — Sur les combinaisons nitrosométhylbenzéniques, Soc. ch., t. XXXIX, p. 531.

Giesecke. — Recherches sur l'essence de Rue, Soc. ch., t. XV, p. 95.

Glutz. — Dérivés de la chloracétone-cyanacétone, Soc. ch., t. XIV, p. 166.

Goetschmann. — Action de la diméthylamine sur l'acétone, Soc. ch., t. XXXII, p. 519.

Goldstein. — Oxydation des acétones, Soc. ch., t. XXXV, p. 109.

Golubew. — Action de l'acide nitrique sur la désoxybenzoïne, Soc. ch., t. XXX, p. 555.

Gorup-Besanez et Grimm. — Synthèse de l'essence de Rue, Soc. ch., t. XIV, p. 398.

Graebe. — Réduction de quelques acétones aromatiques par l'acide iodhydrique et le phosphore, Soc. ch., t. XXIV, p. 80.

— — Sur un isomère de l'euxanthone, Soc. ch., t. XL, p. 496.

— — Sur l'alcool acétylphénylique, Soc. ch., t. XV, p. 100.

Grabowsky. — Action du chlore sur l'acétone, Soc. ch., t. XXVI, p. 178.

Graham. — Écoulement de l'acétone par des ajutages capillaires, Ann. Phys. et Ch., t. I, p. 147; 4e série.

Green. — Formation de l'hexaméthylbenzine par la décomposition de l'acétone, C. R., t. LXXXVII, p. 931.

Grimaux. — Sur l'identité du bromoxaforme et de l'acétone pentabromé, C. R., t. LXXVIII, p. 1442, et Soc. ch., t. XXII, p. 22.

Grimm. — Distillation d'un mélange de butyrate et d'acétate de potassium; propylmétacétone et éthylmétacétone, Soc. ch., t. XV, p. 233. Caprinone, id., p. 235.

Gutknech. — Sur la nitrosométhyléthylacétone, Soc. ch., t. XXXIV, p. 483.

Hans Jahn. — Action du zinc sur l'acétone, Soc. ch., t. XXXVI, p. 328.

Hantzsch. — Action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'éther acétylacétique, Soc. ch., t. XXXVI, p. 669.

Hardy. — Sur quelques matières ulmiques dérivées de l'acétone, Ann. Phys. et Ch., t. LXIX, p. 291; 3e série.

Heine et Engler. — Action de l'aniline sur l'acétone en présence de l'anhydride phosphorique, Soc. ch., t. XX, p. 389.

Heintz. — Sur un polymère de l'acétone, Soc. ch., t. XXI, p. 452.

— — Déhydropentacétonamine, Soc. ch., t. XXVI, p. 497.

— — Sur l'alcool diacétonique, Soc. ch., t. XXV, p. 412.

— — Diacétonamine et isotriacétonamine, Soc. ch., t. XXX, p. 177.

— — Sur l'existence problématique de l'acétonine, Soc. ch., t. XXXIV, p. 644.

— — Nitrosotriacétonamine; phorone, Soc. ch., t. XXX, p. 34 et 35.

— — Benzaldiacétonamine, Soc. ch., t. XXXII, p. 154.

— — Vanillodiacétonamine, Soc. ch., t. XXXII, p. 156.

— — Action de CyH sur le chlorhydrate de diacétonamine, t. XXX, p. 179; et t. XXXI, p. 517.

— — Produits d'oxydation de la di et de la triacétonamine, Soc. ch., t. XXXIV, p. 355.

— — Chromates de triacétonamine, Soc. ch., t. XXXIV, p. 359.

— — Action de l'iodure de méthyle sur la triacétonamine, Soc. ch., t. XXXIV, p. 644.

— — Sur la triacétone-diamine et sur une base acétonique sulfurée, Soc. ch., t. XXXV, p. 572, 573.

Henry. — Sur un carbure dérivé de l'isobutyrone, Soc. ch., t. XXIV, p. 380.

Hercz. — Oxydation des acétones, Soc. ch., t. XXV, p. 304; et t. XXVIII, p. 378.

Herzig et Goldschmidt. — Distillation sèche des sels calciques des trois acides oxybenzoïques et de l'acide anisique, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 283.

Hjelt. — Sur le caprolactone, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 288.

HOLNE. — Sur quelques dérivés du fluorène dibromophénylacétone, Soc. ch., t. XL, p. 491.

HOLTEMEYER. — Transformation de l'oxyde de mésityle en carbures d'hydrogène, Soc. ch., t. X, p. 39.

JACOBSEN. — Condensation des acétones supérieurs, Soc. ch., t. XXIV, p. 72.

— — Dérivé sulfurique préparé avec le phorone, Soc. ch., t. X, p. 466.

JANNY. — Sur les acétoximes, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 562; t. XXXIX, p. 523. et t. XL, p. 46.

JAPP. — Action des bases alcalines sur l'acétone, t. XL, p. 148.

JENA. — Sur l'acide benzilique, Soc. ch., t. XIV, p. 301.

KACHLER. — Sur les composés appartenant au groupe du camphre, Soc. ch., t. XVIII, p. 509.

KASANTZEFF. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acétone et le phorone, Soc. ch., t. XXIII, p. 451 et t. XXIV, p. 361.

KEMPT. — Action du phosgène liquide sur l'acétone, Soc. ch., t. XIV, p. 281.

KLINGER. — Sur l'isobenzyle, Soc. ch., t. XL, p. 488.

KOLLARITS ET MERZ. — Synthèse de la diphénylacétone, Soc. ch., t. XVIII, p. 252 et 325.

KRAFFTS. — Carbures et acétones de la série grasse, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 394

KRAEMER. — Acétone dans l'alcool méthylique, Soc. ch., t. XXXIV, p. 618.

KURTZ. — Sur les dérivés du butyrone, Soc. ch., t. XVII, p. 320.

KUTSCHEROFF. — Formation d'acétone par l'hydratation des carbures acétyléniques, Soc. ch., t. XXXVI, p. 338. — Acétone $C^{10}H^{10}O^2$ dérivé du valérylène.

LANDOLPH. — Acétone fluoboré, Soc. ch., t. XXXI, p. 503.

— — Action du fluorure de bore sur l'acétone, Soc. ch., t. XXXIV, p. 240.

— — Sur les produits de décomposition par l'eau de l'acétone trichloré, Soc. ch., t. XL, p. 302.

— — Sur les produits de décomposition par l'eau de l'acétone fluoboré, Soc. chim., t. XL, p. 302.

LANGE. — Transformation de la glycérine en acétone, Soc. ch., t. XIX, p. 455.

LATSCHINOFF ET SOKOLOFF. — Action de l'ammoniaque sur l'acétone, Soc. ch., t. XXIII, p. 278 : diacétonamide et triacétonamide.

LAURENT. — Sur l'acétone, le chlorure et l'hydrure d'aldéhyde, Ann. Phys. et Ch., t. LXVI, p. 318 ; 1837.

— Sur le benzoïnamide, id., 189.

— — — Sur le thionessal, Revue scientifique, t. XVIII, p. 197.

LIEBERMANN. — Dérivés éthylés de l'oxanthranol, Soc. ch., t. XXXVI, p. 97, et p. 602.

LIEBERMANN ET LANDSHOFF. — Sur les dérivés des oxanthranols éthylique. amylique et méthylique, Soc. ch., t. XXXVI, p. 603.

LIEBERMANN ET WALDER. — Sur le butyloxanthranol et sur ses dérivés, Soc. ch., t. XXXVI. p. 605.

LIEBIG ET PELOUZE. — Préparation de l'acétone. Ann. Phys. et Ch., t. LXIII. p. 142, 1836.

LIMPRICHT. — Distillation du butyrate calcique, Soc. ch., p. 181 (1858-1859).

— — Action des bisulfites sur l'acétone, Ann. Phys. et Ch., t. XLIII, p. 489; 3e série.

LINNEMANN. — Action du brome sur l'acétone, Ann. Phys. et Ch., t. LXVIII, p. 497 ; 3e série.

— — Synthèse de l'acétone en partant du propylène monobromé, id., t. VIII, p. 498 ; 4e série; par le propylène chloré, Soc. ch., t. VI, p. 216; par l'oxyde de propylène, id. t. VII, p. 428.

— — Benzophénone et dérivés, Soc. ch., t. IV, p. 268.

LOGES ET EMMERLING. — Sur la formation de l'acétol à l'aide du glucose et du sucre de canne, Soc. ch., t. XL, 475.

LOUÏSE. — Action du chlorure d'aluminium sur l'acétone, Soc. ch., t. XXXIX, p. 522.

LORIN. — Action de l'hydrogène développé par l'ammoniaque et le zinc pour la transformation de l'aldéhyde et de l'acétone en alcools correspondants, C. R., t. LVI, p. 845.

LOOS, GEUTHER ET FRŒLICH. — Nouvelles synthèses d'acides organiques et d'acétones au moyen de l'oxyde de carbone, Soc. ch., t. XXXV, p. 568.

LÜBAVINE. — Action du cyanure d'ammonium, Soc. ch., t. XXXV, p. 557.

LUDWIG ET TIEMANN. — Aldéhydes nitrométoxybenzoïques isomériques, Soc. ch., t. XXXIX, p. 532.

LUDWIG ET NOTTA. — Transformation de l'acétone en acide lactique, Soc. ch., t. XVI, p. 292.

MAERCKER. — Sur quelques dérivés sulfurés du toluène ; thionessal, Soc. ch., t. VI, p. 55.

MAQUENNE. — Action de l'effluve sur l'acétone, Soc. ch., t. XL. p. 63.

MARKOWNIKOW. — Sur la dipseudopropylacétone, Soc. ch., t. XV, p. 91.

— — Sur la présence de l'acétone dans l'urine de diabétiques, Soc. ch., t. XXV, p. 295 ; et t. XXVII, p. 368.

MERZ ET KOLLARITS. — Sur les acétones aromatiques : tolylphénylacétone, naphtylphénylacétones et dinaphtylacétones, Soc. ch., t. XX, p. 385.

MERZ ET GRUCAREVIC. — Acétones aromatiques obtenus par l'action des chlorures d'acide, sur les hydrocarbures, Soc. ch., t. XIX, p. 411 ; et t. XXI, p. 225.

— — — Dédoublement de quelques acétones par la chaux sodée, Soc. ch., t. XXI, p. 227.

MEYER. — Sur la réduction du nitroacétone, Soc., ch., t. XXXVIII, p. 291 et 292.

— — Sur les composés nitrosés, Soc. ch., t. XL, p. 84.

MEYER ET JANNY. — Action de l'hydroxylamine sur l'acétone, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 192 et 562.

MEYER ET ZUBLIN. — Combinaisons nitrosées de la série grasse, Soc. ch., t. XXX, p. 353, t. XXXI, p. 364.

MICHAELIS. — Sur la crésylméthylacétone, Soc. ch., t. XXXVII, p. 468.

MICHAELIS ET GABRIEL. — Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acide, Soc. ch., t. XXX, p. 564 ; — éthildiphtalyle, t. XXXI, p. 318 ; t. XXXII, p. 93, 248.

MICHLER. — Synthèses d'acétones aromatiques par le phosgène, Soc. ch., t. XXVII, p. 49.

MICHLER ET DUPERTUIS. — Synthèses d'acétones par la diméthylaniline, Soc. ch., t. XXVIII, p. 286.

MICHLER ET GRADMANN. — Synthèses d'acétones par l'oxychlorure de carbone, Soc. ch., t. XXVIII, p. 402.

MIXTER. — Dérivés de l'éther sodacétique : isobutylacétone, Soc. ch., t. XXII, p. 279.

MOHLAU. — Sur le méthylbenzoyle bromé, Soc. ch., t. XXXIX, p. 671. — Méthylbenzoyle-anilide, id., p. 676.

MORAWSKI. — Action du chlore sur le citraconate de sodium ; acétone trichloré, Soc. ch., t. XXVI, p. 548.

MULDER. — Rouge d'acétone, Soc. ch., t. II, p. 212.

— — Sur quelques composés de l'acétone et sur quelques-uns de ses produits de substitution, Soc. ch., t. II, p. 285. (Acides, brome, hydrogène phosphoré), etc.

— — Trisulfocarbonate d'acétonium, Soc. ch., t. IX, p. 219. — Acétonine, Soc. ch., t. XII, p. 357.

MULDER. — Transformation de l'acétone en acide oxalique, Soc. ch., t. II, p. 211.

MULLER. — Action de l'acide azotique fumant sur l'acétone : rouge d'acétone, Journ. Ph. et Ch., t. XLVI, p. 155; 3e série et Soc. ch., t. II, p. 212, 287.

NAGELI. — Étude sur les réactions de l'hydroxylamine, Soc. ch., t. XL, p. 204.

NENCKI. — Oxydation de l'acétophénone dans l'économie animale, Soc. ch., t. XXXIII, p. 235.

NENCKI ET SCHMID. — Combinaisons des acides avec les phénols : résaurine, Soc. ch., t. XXXVI, p. 497.

NORTON ET TCHERNIAK. — Action du sulfocyanate d'ammonium sur l'acétone monochloré, Soc. ch., t. XXXIII, p. 205.

ŒCHSNER. — Sur un alcool hexylique secondaire, Soc. ch., t. XXV, p. 7.

ŒSCHNER ET PABST. — De l'action de l'ammoniaque sur l'acétone, C. R., t. LXXVIII, p. 905; et Soc. ch., t. XXI, p. 295.

OLIVIERI. — Anisylméthylacétone, Soc. ch., t. XLI, p. 85.

PAULY. — Dérivés ammoniacaux de l'acétone et du benzophénone, Soc. ch., t. XXIX, p. 563.

PAWLOFF. — Synthèses des acétones par les composés zinco-organiques et les chlorures acides, Soc. ch., t. XXIV, p. 456; et t. XXVII, p. 263.

PÉAN DE SAINT-GILLES. — Production d'acétones par oxydation au moyen du permanganate de potassium, Ann. Phys. et Ch., t. LV, p. 395; 3e série.

PERKIN. — Sur la formation de la coumarine, de l'acide cinnamique et d'autres acides analogues à l'aide des aldéhydes aromatiques, Soc. ch., t. XXIX, p. 32.

— — Préparation de l'oxyde de diphénylène-acétone, Soc. ch., t. XL p. 142.

PETRACZEK — Sur les aldoximes, Soc. ch., t. XXXIX, p. 524 et t. XLI, p. 67.

PFEIFFER. — Combustion spontanée du résidu de la préparation de l'acétone, Journ. Ph. et Ch., t. XIII, p. 357; 3e série.

PINNER. — Sur la condensation de l'acétone, Soc. ch., t. XXXVI, p. 665, et t. XXXVIII. p. 283.

PIRIA. — Sur le palmitone, C. R., t. XXXIV, p. 140.

POETSCH. — Action de l'oxyde de carbone sur un mélange d'acétate et d'isoamylate de sodium, Soc. ch., t. XL, p. 577.

POPOFF. — Sur l'isomérie des acétones; acétone méthylamylique, Soc. ch., t. V, p. 36; t. IX, p. 471; éthylméthylacétone, p. 472.

— — Propylphénylacétone, Soc. ch., t. XX, p. 294 et 461.

— — Oxydation de l'acétone isopropylhexylique, Soc. ch., t. XXV, p. 294, 298.

— — Loi d'oxydation des acétones, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 264.

RADZISZEWSKI. — Oxydation des hydrocarbures de Zincke, Soc. ch., t. XX, p. 515.

REISENNEGGER. — Sur les hydrazines et les acétones, Soc. ch., t. XL, p. 203.

REYNOLDS. — Recherches sur un nouveau groupe de substances colloïdales renfermant du mercure et des acétones, Soc. ch., t. XV, p. 226.

RIBAN. — L'action du zinc sur l'acétone est nulle, Soc. ch., t. XVIII, p. 65.

ROHN. — Sur l'acétone isobutylique, Soc. ch., t. XXX, p. 509.

ROMBURGH. — Action de l'anhydride benzoïque sur l'acétone monochloré, Soc. ch. t. XLI, p. 187.

ROSSEL. — Aldéhyde anisique; anisoïne, Soc. ch., t. XIII, p. 273.

RÖSER. — Synthèse d'acides acétoniques, Soc. ch., t. XXXVI, p. 450.

RUPSTEIN. — Présence de l'acétone dans l'urine des diabétiques, Soc. ch., t. XXVI, p. 226.

ROWNEY. — Sur la distillation de l'acide stéarique avec la chaux, Journ. Ph. et Ch., t. XXV, p. 157 ; 3e série.

SAUER ET STŒDEL. — Sur le dioxybenzophénone, Soc. ch., t. XXXV, p. 457.

SCHMIDT. — Action de l'acétone sur le furfurol et sur l'essence d'amandes amères en présence des alcalis, Soc. ch., t. XXXVI, p. 451 ; et t. XXXVII, p. 57.

— — Points d'ébullition des acétones de la série grasse, Soc. ch., t. XVIII. — Valérone, id., p. 322 ; caprone et méthylcaprone, id., p. 323.

SCHRAMM. — Sur les isonitroacétones, Soc. ch., t. XL, p. 45, 48.

SCHWANERT ET LIMPRICHT. — Sur l'oxytolydène, Soc. ch., t. XIII, p. 253.

SEEKAMP ET VON USLAR. — Acétone œnanthylique, Rép. de Ch. pure, 1858-1859, p. 182.

SILVA. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acétone, Soc. ch., t. XXIV, p. 97.

SIMPSON. — Préparation de la diiodacétone, t. VIII, p. 349.

SOKOLOWSKY. — Action du brome sur l'acétone, Soc. ch., t. XXVII, p. 371.

SOLLSCHER. — Sur quelques homologues de la désoxybenzoïne et sur la benzophénone, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 636.

SPIGEL. — Sur la subérone, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 199.

SPRING. — Formation de l'acétone et de la thiacétone, Soc. ch., t. XXXVI, p. 338.

— — Observation sur le duplothiacétone ; oxythiacétone, Soc. ch., t. XL, p. 66.

STAEDEL. — Recherches sur les acétones aromatiques, Soc. ch., t. XLI, p. 198.

STAEDELER. — Sur la constitution des acétones, Ann. Phys. et Ch., t. XLII, p. 126. — Dérivés chlorés, p. 227. — Action de l'ammoniaque, p. 229 ; 3e série.

— — Action du sodium. — Pinacone. — Produits chlorés et acide acétonique, id., t. LVII, p. 489 ; 3e série.

TAWILDAROFF. — Action du perchlorure de phosphore sur le butyrone, Soc. ch., t. XXVII, p. 370.

THEEGARTEN. — Sur le chlorobromacétone, Soc. ch., t. XXI, p. 218.

TCHERNIAC ET NELLON. — Sur le sulfocyanacétone, Soc. ch., t. XL, p. 303.

TREADWEL. — Sur les kétines, nouvelles bases volatiles, Soc. ch., t. XXXVII, p. 60 et 124.

TREADWELL ET STEIGER. — Sur le nitrosacétone et la kétine, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 292.

TREADWELL ET WESTENBERGER. — Sur les nitrosacétones, Soc. ch., t. XXXIX, p. 524 ; nitroso-isobutylacétone, id., p. 525.

THÖRNER. — Sur le paracrésyle-phénylacétone, Soc. ch., t. XXVI, p. 405 ; et t. XXVIII, p. 205.

URECH. — Sur une nouvelle cyanhydrine de l'acétone, Soc. ch., t. XVI, p. 290.

— — Action de l'acide cyanhydrique. — Acétonylurée. Soc. ch., t. XIX, p. 26.

WACKENRODER ET GEUTHER — Sur l'acide diéthoxalique : propione, Soc. ch., t. X, p. 34.

— — — Dérivé azotosulfuré, id., t. XX, p. 541 ; t. XXX, p. 351 ; t. XXXIV, p. 564.

WEIDEL ET GRUBER. — Action du brome sur le triamidophénol ; acétone hexabromé, Soc. ch., t. XXIX, p. 256.

WEILER. — Action du méthylal sur le toluène, le chlorure de benzyle et le diphényle. — Dicrésylacétone et diphénylphénylacétone, Soc. ch., t. XXIII, p. 360.

WIDMAN. — Sur la cumoïne et le cuminyle, Soc. ch., t. XXXVI, p. 583.

WILDE. — Acétone pentabromé, dérivé de l'acide chélidonique, Soc. ch., t. I, p. 148.

— Action de l'acide sulfurique sur l'acide citrique, Soc. ch., t. I, p. 142.

WILLGERODT. — Préparation de l'acétone-chloroforme, Soc. ch., t. XXXVII, p. 308.

— — Sur les produits secondaires qui se forment dans la préparation de l'acétone-chloroforme, Soc. ch., t. XXXIX, p. 157.

— — Transformation de l'acétone-chloroforme en acide oxyisobutyrique, Soc. ch., t. XXXIX, p. 156 et 157.

WISLICENUS. — Action du trisulfure de phosphore sur l'acétone, Soc. ch., t. XIII. p. 148.

— — Sur le dédoublement des éthers des acides acétoniques polyvalents par les alcalis, Soc. ch., t. XXXVI, p. 657.

WŒLKEL. — Acétones dans le goudron de hêtre, Ann. Phys. et ch., t. XLI, p. 488, 3e série.

— — Sur l'éthylpropylcarbinol, Soc. ch., t. XXV, p. 303.

WOLFF. — Sur le diallylacétone, Soc. ch., t. XXX, p. 257.

— — Dérivés benzoyliques et benzyliques du diphényle, Soc. ch., t. XXXVII, p. 262.

WOLFF ET DŒBNER. — Synthèses des oxyacétones par l'introduction de radicaux acides dans les phénols, Soc. ch., t. XXXIII, 371.

WROBLEWSKY. — Formation de la dichloracétone par le gaz phosgène, Soc. ch., t. XI, p. 149.

WYSCHNEGRADSKY. — Sur trois nouvelles pinacolines, Soc. ch., t. XXIV, p. 360.

ZAGUMENNI. — Sur le dinitrobenzile, Soc. ch., t. XIX, p. 316.

— — Dérivés de la désoxybenzoïne, Soc. ch., t. XXIII, p. 455.

ZEIDLER. — Sur l'éther allylacéto-acétique, t. XXV, p. 299.

ZEIZE. — Préparation de l'acétone. — Action du deutochlorure de platine, Ann. Phys. et Ch., t. LXXII, p. 113; 1839.

ZINCKE. — Dibenzoyle-benzines α et β, Soc. ch., t. XXXVI, p. 307.

— — Sur une modification isomérique de benzophénone, Soc. ch., t. XVI, p. 319.

ZINCKE ET BREUR. — Sur les pinacolines du phénylglycol, Soc. ch., t. XXXII, p. 364 et p. 367.

ZINCKE ET HAENIUS. — Sur les dérivés ammoniacaux et sur la formule du benzile, Soc. ch., t. XL, p. 486.

ZINCKE ET THORNER. — Sur les pinacones et les pinacolines. — Acétophénone-pinacone. Soc. ch., t. XXX, p. 285; t. XXXII, p. 19, 562, 571; et t. XXXV, p. 459.

— — — Sur l'acide diphénylméthylacétique, Soc. ch., t. XXXII, p. 574.

ZINCKE ET WEBER. — Produits secondaires de la préparation du benzyltoluène, Soc. ch., t. XXIII, p. 323.

ZININ. — Action de l'hydrogène sur la benzoïne, Rép. de ch. pure, p. 434, 1862 ; Bull. Soc. ch., p. 468; 1863.

— — Recherches sur la benzoïne, Soc. ch., t. VII, p. 260.

— — Sur quelques dérivés de la benzoïne, Soc. ch., t. VIII, p. 271. Lépidène et oxylépidène.

— — Recherches sur le lépidène, Soc. ch., t. XXVII, p. 78; et t. XIX, p. 270.

— — Dérivés de l'oxylépidène, Soc. ch., t. XXIV, p. 451 ; t. XXV, p. 292, 297.



TABLE DES MATIÈRES.

ALDÉHYDES.

PREMIÈRE PARTIE.

ALDÉHYDES PROPREMENT DITS.

CHAPITRE PREMIER.

GÉNÉRALITÉS.

CHAPITRE II.

ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE.

CHAPITRE III.

COMBINAISONS DES ALDÉHYDES AVEC LES ALCOOLS : ACÉTALS.

CHAPITRE IV.

ALDÉHYDES MONOATOMIQUES $C^{2n}H^{2n-2}O^{2}$.

CHAPITRE V.

ALDÉHYDES AROMATIQUES MONOATOMIQUES.

CHAPITRE VI.

ALDÉHYDES DIATOMIQUES PROPREMENT DITS.

DEUXIÈME PARTIE.

ALDÉHYDES SECONDAIRES OU ACÉTONES.

CHAPITRE PREMIER.

CHAPITRE II.

CHAPITRE III.

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n}O^2$

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

ACÉTONES $C^{2n}H^{2n-4}O^2$.

CHAPITRE IV.

ACÉTONES ET OXYACÉTONES AROMATIQUES.

CHAPITRE V.

DIACÉTONES ET OXYDIACÉTONES.

FIN DE LA DEUXIÈME PARTIE.